

UEBER
 $\beta=_{(\gamma)}\alpha$ -DIOXYNAPHTALIN
UND
SEINE BEZIEHUNGEN ZUR
 β -NAPHTYLAMIN- $_{(\gamma)}\alpha$ -MONOSULFONSÄURE
UND
 β -NAPHTOL- $_{(\gamma)}\alpha$ -MONOSULFONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER
PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.
VON
FRIEDRICH SCHAEFER
AUS DARMSTADT.

9

FREIBURG i. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER.
1890.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

RECEIVED

APRIL 10 1954

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

RECEIVED

APRIL 10 1954

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

RECEIVED

APRIL 10 1954

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

RECEIVED

APRIL 10 1954

SEINER
LIEBEN MUTTER

AUS
DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

GEWIDMET

VOM
VERFASSER.

THE

LIBRARY

OF

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

1892

1892

Im Jahre 1875 wurde von C. Liebermann und Fr. Scheiding das β -Naphthylamin entdeckt.

Als Ausgangsmaterial zu seiner Darstellung diente das Bromnitro- α -acetnaphthalid, das zunächst in das Bromnitronaphthylamin verwandelt wurde.

Durch Kochen der Diazoverbindung desselben mit Alkohol wurde die Amido- und aus dem entstandenen Bromnitronaphthalin durch Erhitzen mit granulirtem Zinn und Salzsäure unter gleichzeitiger Reduction der Nitrogruppe zur Amidogruppe das Brom abgespalten und das β -Naphthylamin erhalten¹.

Die Umständlichkeit dieser Darstellungsweise und die Mangelhaftigkeit der erzielten Ausbeuten, machten das β -Naphthylamin zu einer sehr schwer zugänglichen, kostbaren Substanz.

Das änderte sich aber, als der um die Theerfarben-Industrie hoch verdiente H. Caro in Mannheim eine Methode zur Darstellung des β -Naphthylamins entdeckte, welche, auf der Substituierbarkeit der Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe beruhend, die Umwandlung des billigen β -Naphthols in das entsprechende Amin in glatter Weise ermöglicht².

Trotz des grossen Interesses, welches die Caro'sche Entdeckung erregte, und trotz der durch die einfache

¹ Ann. chem. 183, 258. — Berl. Ber. 8, 1108 und 1651.

² Friedländer, Theerfarbenindustrie pag. 411. — Merz und Weith, Berl. Ber. XIII, 1300, XIV, 2343. — Benz, Berl. Ber. XVI, 12.

Darstellungsweise herbeigeführten leichteren Zugänglichkeit fand das β -Naphtylamin, wie ein Blick in die Fachliteratur lehrt, in den ersten Jahren nach Entdeckung der leichteren Gewinnungsmethode zu wissenschaftlichen Untersuchungen, so zu sagen, gar keine, in der Technik nur eine beschränkte Verwendung.

Seit dem Jahre 1882 aber ist eine Wendung eingetreten. Die Anilinfarben-Technik fand in einigen Sulfonsäuren des β -Naphtylamins ein werthvolles Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Azofarbstoffen, während die Wissenschaft den Derivaten des β -Naphtylamins ein steigendes Interesse entgegengebracht hat.

Insbesondere sind es die Sulfonsäuren des β -Naphtylamins, welche, einerseits zur Aufklärung der Stellung der Sulfongruppen, anderseits als Ausgangsmaterial für neue Verbindungen den Gegenstand eingehender Untersuchung bildeten.

Bei dem regen Streben der Anilinfarben-Industrie, stets neue Farbstoffe an den Markt zu bringen, vorhandene durch bessere und schönere zu verdrängen, oder ihnen ebenbürtige Produkte an die Seite zu stellen, kann es nicht auffallen, dass sämtliche Monosulfonsäuren des β -Naphtylamins in Fabrik-Laboratorien entdeckt und zuerst in Patentschriften beschrieben wurden.

Von den vier bekannten β -Naphtylaminmonosulfonsäuren ist die sogenannte Dahl'sche γ -Monosulfonsäure¹ bisher am wenigsten untersucht worden, insbe-

¹ Durch die Bezeichnung β -Naphtylamin-(γ) α -Monosulfonsäure soll angedeutet werden, dass die α -Stellung für die Sulfongruppe nachgewiesen ist, und durch $= \alpha$, dass die Sulfongruppe sich im andern Kern befindet.

Dass es aber zweifelhaft ist, ob sich die Sulfongruppe in α_5 -Stellung oder α_8 -Stellung befindet, soll durch das vorgesetzte γ angedeutet werden.

sondere ist die entsprechende β -Naphtolmonosulfonsäure kaum und das daraus zu erhaltende Dioxynaphtalin noch gar nicht bekannt.

Herr Professor Claus hat mich daher veranlasst, diese in wissenschaftlicher wie technischer Hinsicht empfindliche Lücke auszufüllen.

Meine Untersuchung zerfällt in drei Theile.

I. Beiträge zur Kenntniss der β -Naphtylamin- γ -monosulfonsäure.

II. Beschreibung der β -Naphtol- γ -monosulfonsäure.

III. Darstellung und Beschreibung des entsprechenden Dioxynaphtalins und einiger Derivate desselben.

I.

β -Naphtylamin- (γ) α -Monosulfonsäure.

Im deutschen Patent Nr. 20,760 beschreibt die „Badische Anilin- und Soda-Fabrik“ die Darstellung einer in Wasser schwer löslichen Monosulfonsäure des β -Naphtylamins¹.

Einige Jahre später fanden Dahl u. Comp. in Barmen, dass diese β -Naphtylaminmonosulfonsäure keineswegs **ein** chemisches Individuum, sondern ein Gemenge von drei verschiedenen Säuren ist, welche sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natronsalze in Alcohol von einander trennen lassen¹.

Das von dem schwer löslichen durch Extraction mit heissem Spiritus getrennte, auch in kaltem Alcohol leicht lösliche Natronsalz wird in der Patentschrift als Salz der „ β -Naphtylamin-Sulfonsäure III“ bezeichnet, später gaben Fr. Bayer und C. Duisberg der Säure den Namen „ γ “-Monosulfonsäure des β -Naphtylamins, welche Bezeichnung jetzt in der Literatur gebräuchlich ist².

Da diese Säure, wie ich in der Einleitung angegeben habe, das Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen bildet, so halte ich es für geboten, ihre in der

¹ Friedländer, Theerfarben-Industrie pag. 419.

² Berl. Ber. XX, 1427.

Patentschrift und einer Abhandlung von S. Forsling¹ beschriebenen Eigenschaften hier zusammenzustellen, bevor ich zur Mittheilung der Ergebnisse meiner eigenen Untersuchungen übergehe.

In der Patentschrift der Firma Dahl u. Comp. in Barmen²: „Verfahren zur Darstellung und Trennung von β -Naphtylamin-Monosulfonsäuren, sowie zur Gewinnung von Azofarbstoffen aus einer derselben“, ist gesagt, dass die im Deutschen Reichs-Patent Nr. 20,760 der badischen Anilin- und Sodafabrik beschriebene, in Wasser schwer lösliche β -Naphtylamin-Monosulfonsäure kein einheitlicher Körper ist, sondern aus einem Gemenge von drei verschiedenen β -Naphtylamin-Monosulfonsäuren besteht.

Zur Trennung wird einerseits die ungleiche Löslichkeit der Natronsalze in starkem Spiritus und andererseits die der Barytsalze in Wasser benutzt.

Das Natronsalz der schwer löslichen β -Naphtylamin-Monosulfonsäure wird mit der sechsfachen Menge 90 bis 95 procentigem Alcohol ausgekocht, die Lösung abfiltrirt und der Spiritus abdestillirt.

Das in Lösung befindliche Quantum beträgt etwa die Hälfte der angewandten Menge Substanz.

I. Aus der wässerigen Lösung des in Spiritus schwer löslichen Theiles fällt auf Zusatz von Salzsäure die freie β -Naphtylamin-Monosulfonsäure in ganz kleinen verfilzten Nadelchen.

Durch Umkrystallisieren aus wässriger Lösung erhält man die Säure in kurzen, dicken Prismen.

¹ Deutsches Patent Nr. 29,084. — Friedländer, Theerfarben-Industrie pag. 421.

² Berl. Ber. XX. 2103.

² Friedländer, Theerfarben-Industrie pag. 42

Die Säure löst sich in 200 Theilen kochenden und 1000 Theilen 15° C. warmen destillirten Wassers.

In Spiritus ist sie beinahe unlöslich.

Ihre Lösungen sowie die ihrer Salze fluoresciren blau.

Das Natronsalz ist in Spiritus sehr schwer löslich (1 Theil in 120 Theilen 96 %igen siedenden Alcohols) und krystallisirt aus Wasser in wohlausgebildeten grossen Prismen oder in grossen, dünnen, vierseitigen Blättchen.

Das Barytsalz der Säure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus verdünnten Lösungen in prachtvollen Krystallgarben von breit gedrückten bis zu 2 cm langen Säulen.

Durch salpetrige Säure entsteht aus dieser β -Naphtylamin-Monosulfonsäure eine Diazoverbindung von grün-gelber Farbe und grosser Schwerlöslichkeit in Wasser. Beim Kochen mit angesäuertem Wasser geht die Diazoverbindung quantitativ in die α -Monosulfonsäure des β -Naphtols über.

II. Zur weiteren Verarbeitung des in Spiritus leicht löslichen Theiles des Natronsalzes der β -Naphtylamin-Monosulfonsäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik werden die freien Säuren durch Zusatz von Salzsäure aus der wässerigen Lösung des Natronsalzes ausgeschieden, und durch Kochen mit kohlensaurem Baryt deren Barytsalze dargestellt.

Beim Erkalten der abfiltrirten Lösung scheidet sich in ziemlich geringer, ca. 10 % der verarbeiteten ursprünglichen Masse betragender, Menge ein Salz ab, das an seiner grossen Schwerlöslichkeit in Wasser und seinem Silberglanz leicht als das von der Farbfabrik vormals Brönner im Deutschen Reichs-Patent Nr. 22,547 beschriebene erkannt wird.

Auf Zusatz von Salzsäure fällt aus der Lösung dieses Salzes die β -Naphtylamin-Monosulfonsäure in prächtig silberglänzenden Blättchen.

Die aus dieser β -Naphtylamin-Monosulfonsäure entstehende Diazoverbindung ist grünlich gefärbt und in Wasser ziemlich löslich.

III. In Lösung bleibt das in Wasser sehr leicht lösliche Barytsalz einer bisher ganz unbekannten β -Naphtylamin-Monosulfonsäure.

Erst in ganz concentrirten wässerigen Lösungen des mit reiner Säure dargestellten Barytsalzes konnten kleine, warzenförmig gruppirte undeutliche Kryställchen erhalten werden.

Das Natronsalz ist in Spiritus leicht löslich (1 Theil in ca. 10 Theilen siedenden Alcohols) und konnte aus Wasser nicht krystallisirt werden.

Die wässerigen und alcoholischen Lösungen sowohl der Salze als der freien Säure fluoresciren rothblau. Setzt man zur wässerigen Lösung eines Salzes dieser Säure Salzsäure, so fällt die β -Naphtylamin-Monosulfonsäure in langen, bis zu 1 cm messenden feinen Nadelchen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man sie in perlmutterglänzenden Blättchen.

Die Säure löst sich in 260 Theilen siedenden und in 590 Theilen 15° C. warmen destillirten Wassers; in Spiritus ist sie beinahe unlöslich.

Lässt man salpetrige Säure auf die β -Naphtylamin-Monosulfonsäure einwirken, so findet bei hinreichender Verdünnung zunächst Lösung und nachher Ausscheidung der grüngelb gefärbten, in Wasser schwer löslichen Diazoverbindung statt. Kocht man diese mit angesäuertem Wasser, so erhält man eine neue β -Naphtol-Monosulfonsäure.

Die Lösung des Natronsalzes derselben fluorescirt grünblau, durch Eisenchlorid wird sie ganz schwach violettroth gefärbt. Auf Zusatz von Diazonaphtionsäure entsteht ein Azofarbstoff, der durch Kochsalz in rothen Flocken ausgefällt wird und Wolle roth färbt.

Die beim Färben damit erzielte Nüance ist viel gelber, als die mit dem Farbstoff aus Schaeffer'scher Säure, und blauer, als die mit dem der α -Monosulfonsäure des β -Naphtols erhaltene.

Technischen Werth besitzen die Farbstoffe aus dieser neuen β -Naphtolmonosulfonsäure nicht, weil sie nicht rein genug färben.

Anstatt der Barytsalze kann man zur Trennung der in dem in Spiritus leicht löslichen Natronsalz enthaltenen β -Naphtylamin-Monosulfonsäuren auch die Kalk- oder Strontiumsalze verwenden.

Auch durch die verschiedene Löslichkeit der beiden in heissem Spiritus leicht löslichen Natronsalze in kaltem Alcohol lassen sich die Brönner'sche und die neue Säure ziemlich vollständig trennen: Während nämlich das Natronsalz unserer Säure in heissem und kaltem Alcohol ziemlich gleich löslich ist, ist die Löslichkeit des Natriumsalzes der Brönner'schen Säure in heissem Spiritus fünfmal so gross als in kaltem; lässt man daher die heisse alcoholische Lösung der Natronsalze stehen, so scheidet sich das der Brönner'schen Säure grösstentheils ab.

Durch Combination der unter III beschriebenen neuen β -Naphtylamin-Monosulfonsäure mit α - und β -Naphtolsulfonsäuren erhält man Azofarbstoffe, welche sich von denjenigen die aus der β -Naphtylamin-Monosulfonsäure I entstehen, sehr wesentlich unterscheiden. Die Unterschiede zeigen sich besonders scharf an damit gefärbter Baumwolle: Während z. B. der Farbstoff aus β -Naphtylamin-Monosulfonsäure I und der α -Naphtol-Monosulfonsäure (aus Naphtionsäure) sehr blau ponceauroth, der mit der α -Naphtol-Monosulfonsäure (aus Laurent'scher Sulfonnaphtalinamidsäure) hell bordeauxroth färbt, erzielt man mit den entsprechenden Farbstoffen der neuen β -Naphtylamin-Monosulfonsäure III Farben von den Nüancen eines Ponceau 2 R, bezw. eines blauen Ponceau.

Die Farbstoffe aus dieser letzteren Säure sind aber reiner und darum werthvoller, als die aus der ersteren.

Es ist daher von Wichtigkeit, den Sulfurirungsprozess so zu leiten, dass die Ausbeute an unserer neuen

β -Naphtylamin-Monosulfonsäure III möglichst bedeutend wird. Unsere Versuche haben gezeigt, dass man durch entsprechende Abänderung des Sulfurierungsprozesses die Ausbeute an der einen oder der andern β -Naphtylamin-Monosulfonsäure erheblich steigern kann.

Sulfurirt man β -Naphtylamin mit der dreifachen Menge 60grädiger Schwefelsäure bei 100 bis 105 °C. (Deutsches Reichs-Patent Nr. 20,760), so erhält man ein Säuregemenge, welches ca. 50 % der Säuren enthält, deren Natronsalze in Spiritus leicht löslich sind, und zwar kommen davon ca. 80 % auf unsere neue und ca. 20 % auf die Brönner'sche Säure.

Bei Anwendung von stark rauchender Schwefelsäure, Einhaltung einer möglichst niederen Temperatur und kurzer Einwirkungsdauer wird der Gehalt des Säuregemenges an der neuen Säure (III), deren Natronsalz in Spiritus leicht löslich ist, erheblich gesteigert und die Entstehung der Brönner'schen Säure beinahe ganz vermieden.

Erwärmt man länger, als zum Sulfuriren nothwendig ist, so wird die Ausbeute an unserer neuen β -Naphtylamin-Monosulfonsäure geringer, während sich mehr Brönner'sche und leicht lösliche β -Naphtylamin-Monosulfonsäuren bilden; letztere entsteht in sehr beträchtlicher Menge, wenn man rauchende Schwefelsäure von hohem Anhydridgehalt anwendet. Bei längerem Erhitzen von β -Naphtylamin mit 66grädiger Schwefelsäure und über 120 °C. erhält man weniger Säure I und eine grössere Ausbeute an in Alkohol leicht löslichen Natronsalzen; es bildet sich aber mehr Brönner'sche Säure und ausserdem andere, unsere Säure verunreinigende Substanzen, deren Entfernung sehr schwierig ist.

Folgendes Verfahren hat sich am besten bewährt:

1 Theil β -Naphtylamin wird mit 3 Theilen rauchender Schwefelsäure von 20 % Anhydridgehalt so lange auf 70 bis 80 % erwärmt, bis eine herausgenommene Probe sich auf Zusatz von Ammoniak klar löst.

Hierauf giesst man das Säuregemenge in die zehnfache Menge kalten Wassers, lässt einige Zeit stehen und filtrirt die abgeschiedene schwer lösliche Säure ab.

Durch Umwandlung in die Natronsalze und Trennung derselben nach der oben beschriebenen Methode erhält man die einheitlichen Säuren.

Die Ausbeute an unserer neuen β -Naphtylamin-Monosulfonsäure III beträgt hierbei 68 bis 70 %.

In der Mitteilung von S. Forsling¹ über zwei β -Amidonaphtalinsulfonsäuren ist gesagt, dass die von Forsling als β -Amidonaphtalinsulfonsäure 2 bezeichnete Säure identisch ist mit der Dahl'schen Säure 3 (γ -Sulfonsäure), und es sind daselbst folgende Eigenschaften der freien Säure und der Salze angegeben.

Die freie Säure löst sich in ca. 1300 Theilen kalten Wassers, in Spiritus ist sie auch beinahe unlöslich.

Setzt man zur wässerigen Lösung eines Salzes dieser Säure Salzsäure, so fällt sie in langen, weissen, feinen Nadelchen aus. Die Lösungen dieser Säure sind blau fluorescirend.

Die Salze sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren in wohlausgebildeten Krystallen; sie sind sehr beständig und können ohne Zersetzung auf 180° C. erhitzt werden.

Das Kaliumsalz krystallisirt in kleinen Rhomboëdern mit 1 Molecül Krystallwasser, beim Erhitzen auf 100° C. verliert es $\frac{1}{2}$ Molecül Krystallwasser; beim höheren Erhitzen geht alles Krystallwasser weg.

Das Natriumsalz ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisirt mit 5 Molecülen Krystallwasser aus ganz concentrirter wässriger Lösung in dicken und breiten Tafeln mit gut spiegelnden Flächen.

¹ Berl. Ber. XX 2, 2099.

Das Baryumsalz krystallisirt mit $2\frac{1}{2}$ Molecülen Krystallwasser und kann aus sehr concentrirter Lösung in kleinen, warzenförmig gruppirten undeutlichen Kryställchen erhalten werden.

Das Calciumsalz krystallisirt aus wässeriger Lösung in breitgedrückten, bis zu 1,5 cm langen, gelblichen Nadeln, die 11 Molecüle Krystallwasser enthalten.

Das Bleisalz bildet kleine, gut krystallisirende Krystalle, welche kein Krystallwasser enthalten und ziemlich schwer löslich sind.

Die freie Naphtylaminsulfonsäure hat Forsling nun in Alcohol aufgeschwämmt und in die Mischung einen Strom salpetriger Säure eingeleitet.

Hierbei bildete sich die Diazonaphtalinsulfonsäure, welche sich als ein kaum krystallisirendes Pulver von grüngelber Farbe zu Boden setzte.

Die Diazoverbindung wurde in kochende concentrirte Salzsäure portionenweise eingetragen, und als die Reaction nach reichlicher Stickstoffentwicklung vollendet war, wurde die saure Lösung der Chlornaphtalinsulfonsäure mit kohlensaurem Kali neutralisirt.

Hierbei fiel das Kaliumsalz der Chlornaphtalinsulfonsäure aus und es konnte dieses durch Kochen mit Wasser, in welchem es sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme schwer löslich ist, vom Chlorkalium getrennt worden.

Dieses Kaliumsalz der Chlornaphtalinsulfonsäure hat nun Forsling nach dem vollständigen Trocknen mit Phosphorpentachlorid in einer Retorte behandelt, wobei Dichlornaphtalin überdestillirte.

Da es in kaltem Wasser in fester Form nicht zu erhalten war, wurde es mit Wasserdampf destillirt und nach einigen Krystallisationen aus Alcohol als Nadelchen vom Schmelzpunkt 48° C. erhalten.

β -Naphthylamin- (γ) α -Monosulfonsäure.

Durch Erhitzen von fein vertheiltem β -Naphthylamin mit der 5fachen Menge Schwefelsäure von 66° Beaumé (1,837 spec. Gew.) bei einer Temperatur von 90° C. entsteht hauptsächlich die von der Firma Dahl u. Comp. in dem Deutschen Reichspatent Nr. 20,084 beschriebene β -Naphthylamin- γ -Monosulfonsäure.

In weniger bedeutender Menge entstehen hierbei noch die Brönner'sche

$\beta_1 = \beta_6$ -Naphthylamin-Monosulfonsäure und die
 $\beta_1 = \alpha_4$ -Naphthylamin-Monosulfonsäure.

Zu meinen ersten Versuchen stellte ich mir das β -naphthylamin- γ -monosulfonsaure Natrium auf folgende Weise dar:

200 gr. fein pulverisirtes, durchgeseiebtes β -Naphthylamin wurden mit 1 kg. Schwefelsäure von 66° B. (1,837 spec. Gew.) im Oelbade einige Zeit auf 90° C. erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde die Masse in Wasser eingetragen und mit Calciumcarbonat im Ueberschuss versetzt. Nach dem Absetzen wurde die darüber stehende

Flüssigkeit abfiltriert, in der Wärme zur Umwandlung in das β -naphthylaminmonosulfonsaure Natrium mit kohlensaurem Natron versetzt und das Filtrat zur Trockne verdampft.

Behufs Trennung der beim Sulfoniren entstandenen drei β -Naphthylamin-Monosulfonsäuren wird die trockene Masse wiederholt mit 95procentigem Alcohol ausgekocht.

In heissem Alcohol ist nun sowohl das Natriumsalz der $\beta_2=\alpha_5$ -Naphthylamin-Monosulfonsäure, als auch das der $\beta_1=\beta_3$ -Naphthylamin-Monosulfonsäure löslich, letzteres scheidet sich jedoch aus der alcoholischen Lösung beim Erkalten wieder aus.

Das Natriumsalz der $\beta_1=\alpha_4$ -Naphthylamin-Monosulfonsäure ist in 95procentigem Alcohol unlöslich.

Der Alcohol wird vollständig abdestillirt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und der nach dem Ausfällen der freien β -Naphthylamin-Monosulfonsäure mit Salzsäure entstandene Brei gut ausgepresst.

Man erhält hierbei schon die freie β -Naphthylamin- γ -Monosulfonsäure in schönen silberglänzenden Blättchen, während in der ablaufenden braunen Flüssigkeit die meisten Verunreinigungen entfernt werden.

Die freie β -Naphthylamin-Monosulfonsäure wird in Wasser suspendirt und durch Erhitzen mit Natriumcarbonat in das Natriumsalz übergeführt.

Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes fällt auf Zusatz von Salzsäure die freie β -Naphthylamin- γ -Monosulfonsäure als grauer Niederschlag aus.

Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, in welchem dieselbe sehr schwer löslich ist, wird die freie β -Naphthylamin- γ -Monosulfonsäure in dünnen farblosen Blättchen erhalten, welche mit der Zeit etwas violett werden.

Zu meinen weiteren Versuchen, bei welchen ich grössere Mengen β -Naphthylamin- γ -Monosulfonsäure nöthig hatte, stellte ich diese rein dar aus einem technischen Produkt, welches ich von der Firma Dahl u. Comp. in Barmen erhielt.

Herr Dr. Gaess im hiesigen chemischen Laboratorium hatte die Güte, mir aus obengenannter Fabrik einige Kilo des Salzgemenges der Natriumsalze der bei dem Sulfoniren entstehenden β -Naphthylamin-Monosulfonsäuren zu verschaffen.

Den Herren Dahl u. Comp. in Barmen spreche ich an dieser Stelle für die Beschaffung meines Ausgangsmaterials meinen verbindlichsten Dank aus.

Das Salzgemenge wurde mit 95procentigem Alcohol einige Mal ausgekocht, wobei, wie schon oben angegeben, nur das β -naphthylamin- γ -monosulfonsaure Natrium in Lösung ging.

Der Alcohol wurde abdestillirt und aus der wässrigen Lösung des Rückstandes mit Salzsäure die freie β -Naphthylamin- γ -Monosulfonsäure ausgefällt und abgepresst.

Es lief beim Auspressen eine dunkelbraune Flüssigkeit ab und der Kuchen bestand aus schon ziemlich reiner β -Naphthylamin- γ -Monosulfonsäure.

Die in Wasser suspendirte freie Säure wurde durch Erhitzen mit Calciumcarbonat in das Kalksalz und dieses durch Natriumcarbonat in das Natriumsalz übergeführt.

Das auf diese Weise erhaltene, getrocknete β -Naphthylamin- γ -monosulfonsaure Natrium wurde fein zerrieben und durchgesiebt, und stellte als solches ein schwach braungefärbtes Pulver dar, das für die weiteren Untersuchungen hinreichend rein war.

β -Naphtylamin- (γ) α -monosulfonsaures Calcium.

Zur Darstellung des Kalksalzes wird die freie β -Naphtylamin- γ -Monosulfonsäure mit Wasser aufgeschwemmt und mit Calciumcarbonat erhitzt. Nach dem Eindampfen scheidet sich aus der concentrirten Lösung das Kalksalz aus, welches aus Wasser umkrystallisirt in dünnen, schwach röthlich gefärbten Blättchen zu erhalten ist. In Wasser ist dasselbe leicht löslich und zeigt in verdünnten Lösungen eine prachtvolle, blaue Fluorescenz.

β -Naphthylamin- (γ) α -monosulfonsaures Ammonium.

Da ich bei der späteren Darstellung resp. Reinigung der β -Naphthylamin- γ -Monosulfonsäure dieselbe stets gleich in die β -Naphtol- γ -Monosulfonsäure umwandelte, hielt ich es für zweckmässiger, die nach dem Auspressen erhaltene freie β -Naphthylamin- γ -Monosulfonsäure nicht erst in das Calciumsalz überzuführen, sondern dieselbe in Ammoniak zu lösen, und nach dem Ausfällen mit Salzsäure sogleich zu diazotiren.

Dadurch kam ich zur

Darstellung des β -naphthylamin- γ -monosulfonsauren Ammoniums

und erhielt dasselbe in reinem Zustande durch Umkrystallisiren aus Wasser in grossen, schönen, schwach röthlich gefärbten Tafeln.

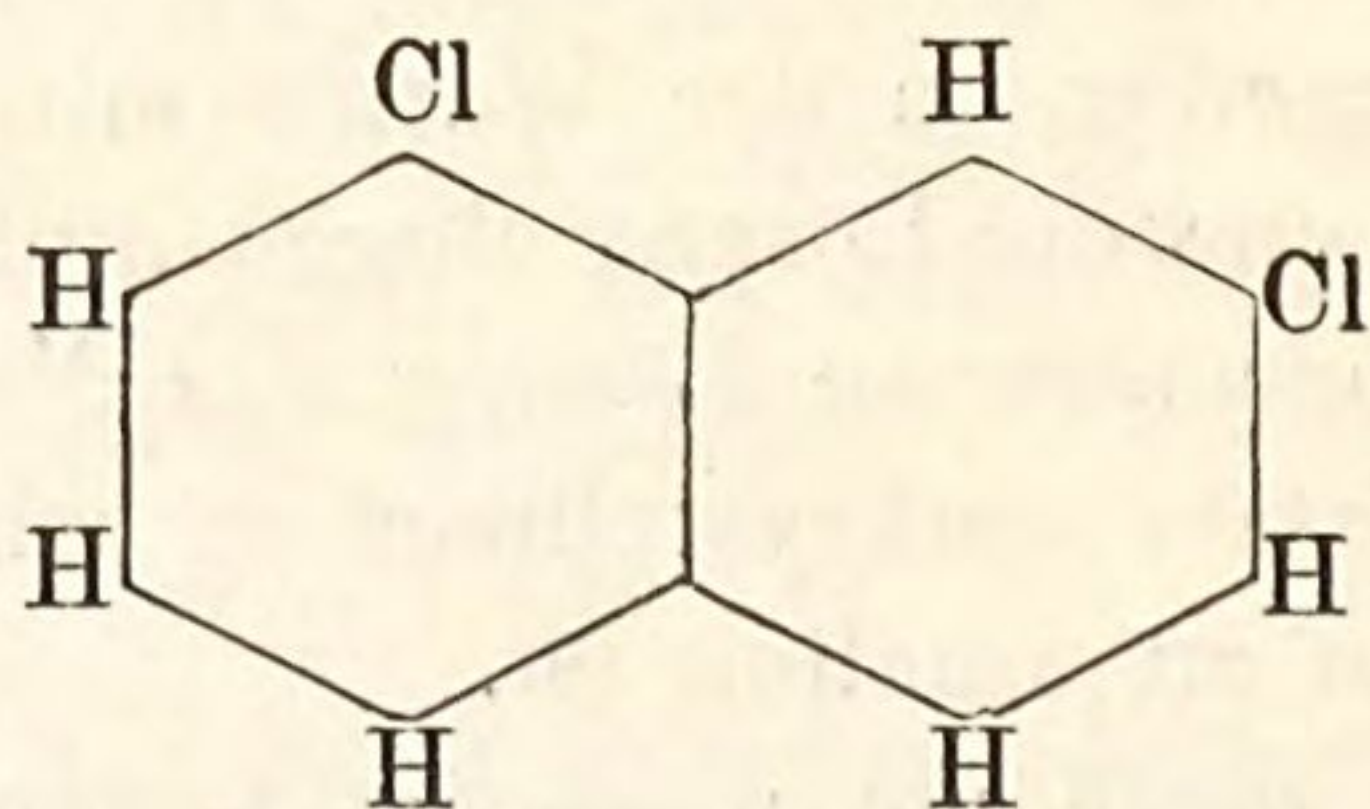
Eine verdünnte Lösung des β -naphthylamin- γ -monosulfonsauren Ammoniums zeigt eine prachtvoll violette Fluorescenz.

β -Naphthylamin- (γ) α -monosulfonsaures Natron.

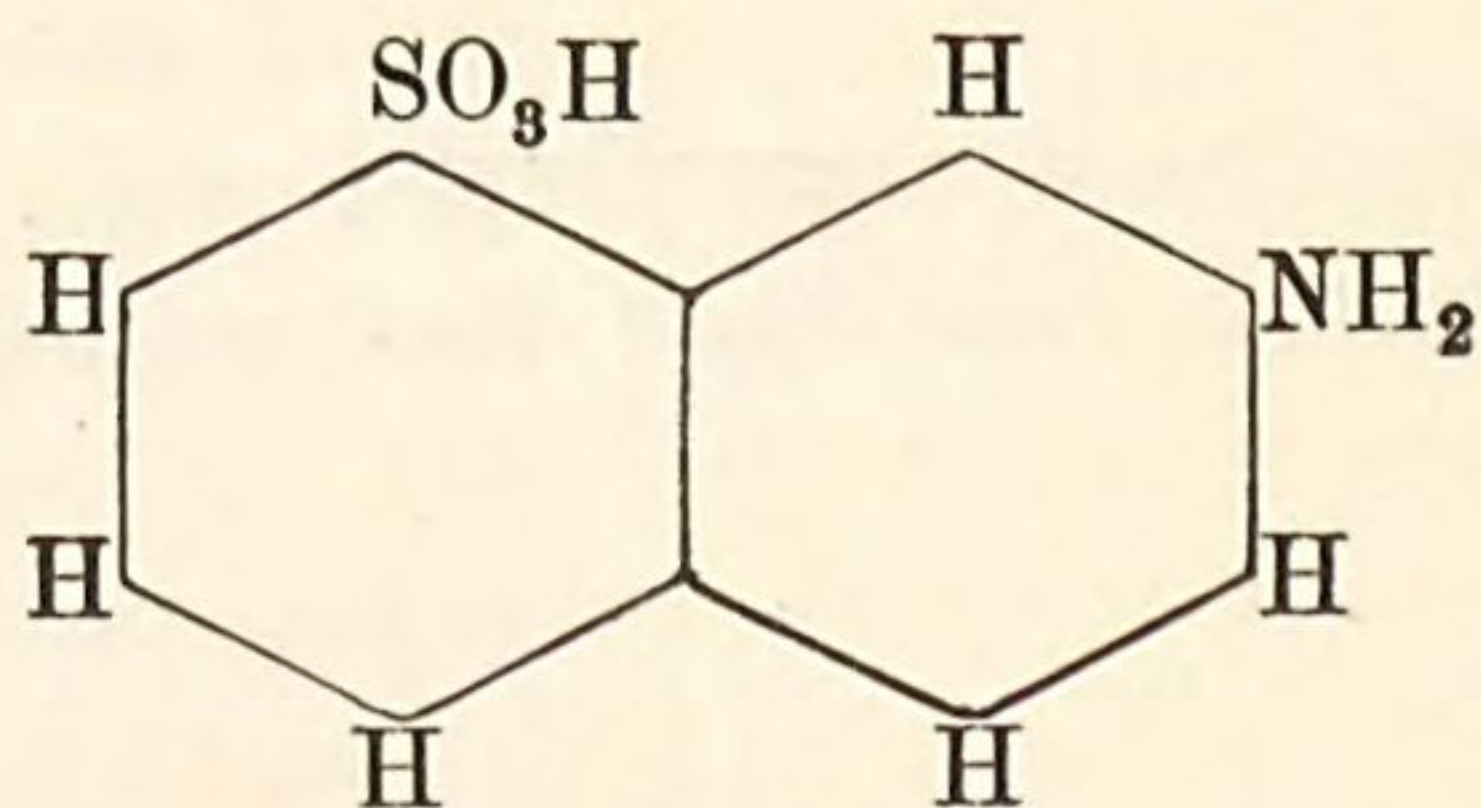
Die durch Versetzen mit Salzsäure aus der wässrigen Lösung des fast reinen β -naphthylamin- γ -monosulfonsauren Natrons ausgefällte freie Säure wird von der darüberstehenden Flüssigkeit abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Alsdann wird die freie Säure in Wasser suspendirt, in der Wärme mit kohlensaurem Natron versetzt und die Lösung eingedampft. Es scheidet sich aus der concentrirten Lösung das Natriumsalz aus, welches aus Wasser umkrystallisirt in schönen, grossen, farblosen Tafeln zu erhalten ist.

Auch die verdünnte wässrige Lösung des β -naphthylamin- γ -monosulfonsauren Natrons fluorescirt prachtvoll violett.

Wie ich oben angab, hat Forsling die freie β -Aminonaphtalin- γ -Monosulfonsäure mittelst der Diazoreaction in die Chlornaphtalinmonosulfonsäure und diese dann durch Verschmelzen mit Phosphorpentachlorid in ein Dichlornaphtalin verwandelt. Aus dem Umstande, dass dieses Dichlornaphtalin den Schmelzpunkt des Cleve'schen γ -Dichlornaphtalins — 48° C. — zeigte, das γ -Dichlornaphtalin aber nach Cleve wahrscheinlich die Constitution:

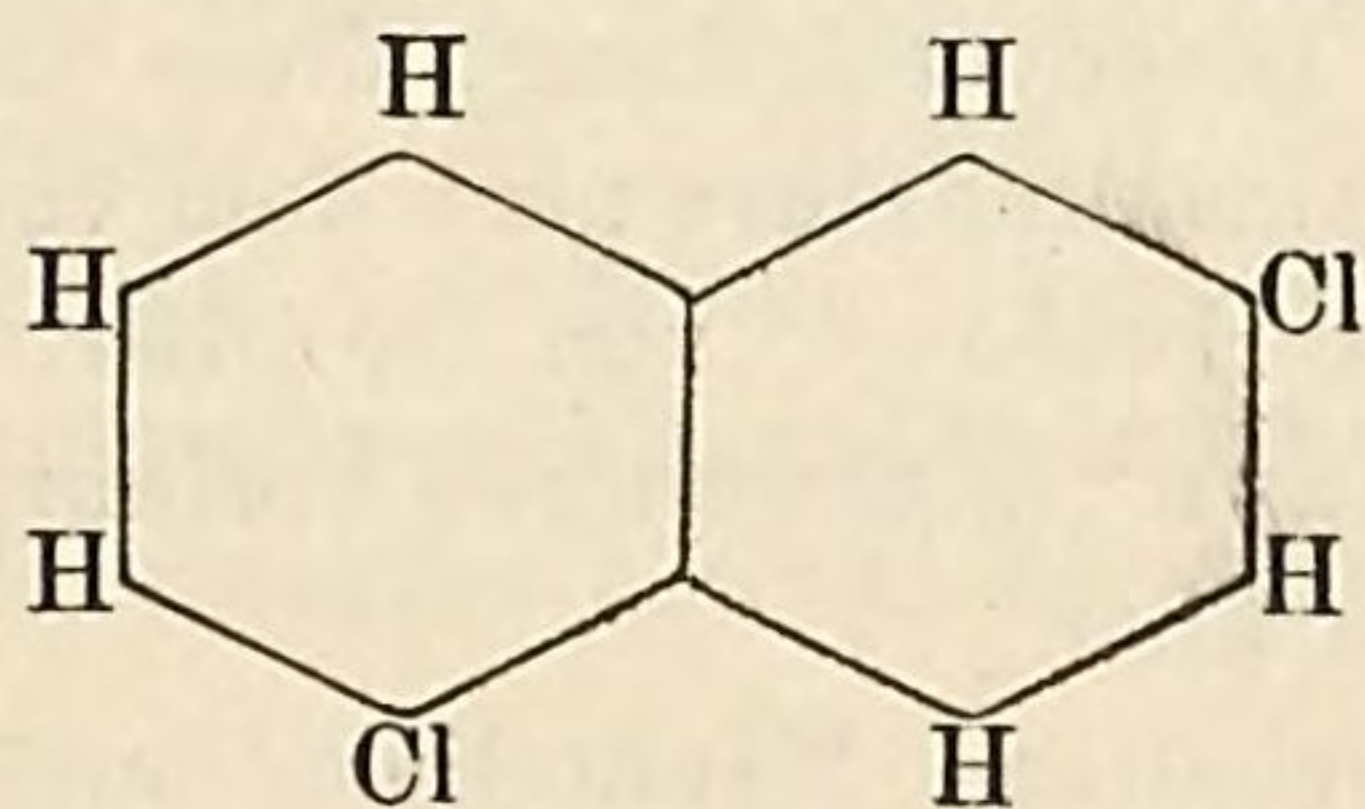


hat, schloss Forsling, dass der γ -Monosulfonsäure des β -Naphtylamins die Stellung:



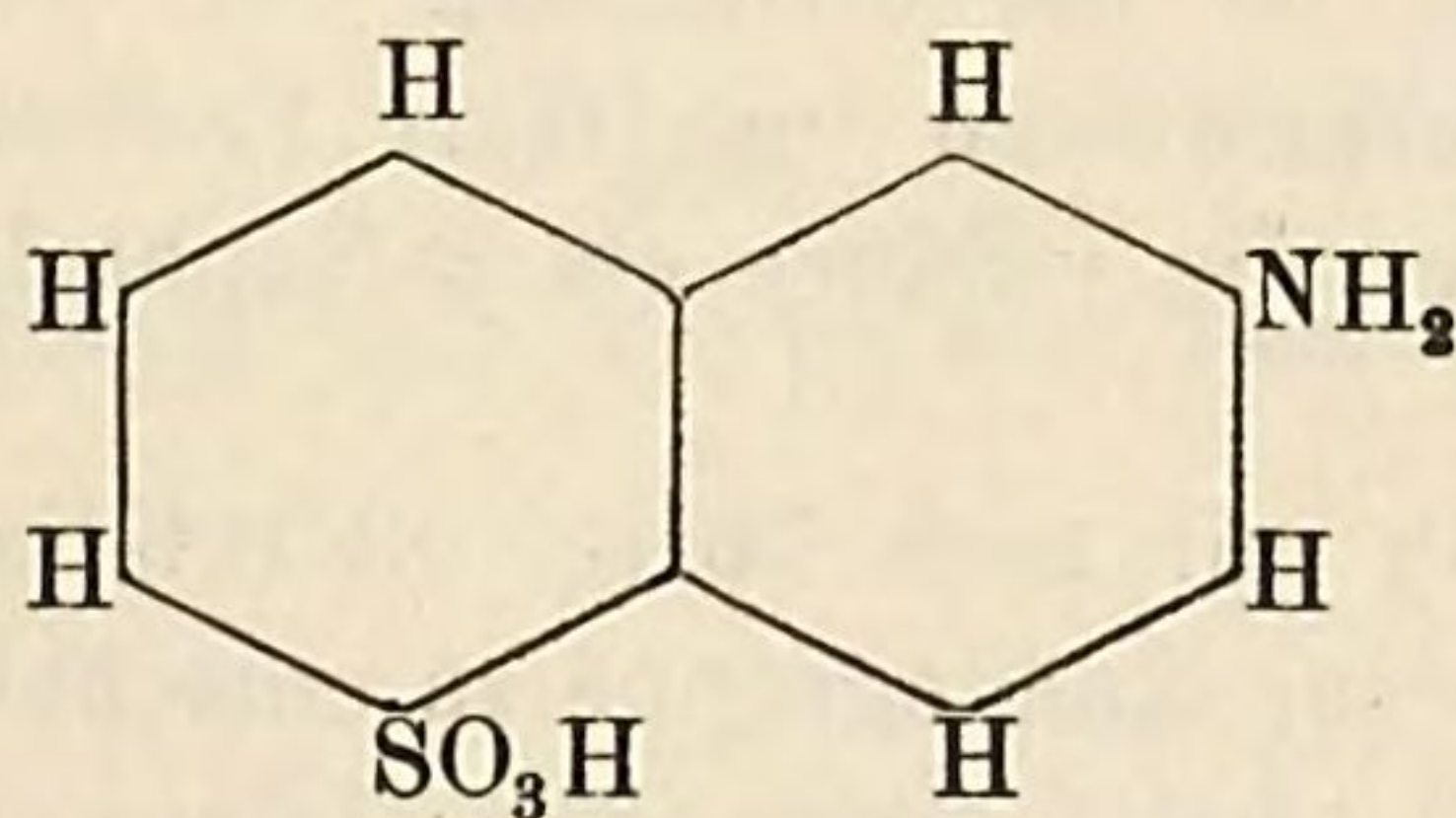
zukunft kommen müsse.

Dagegen sind Armstrong und Wynne der Ansicht, dass Cleve's γ -Dichlornaphtalin, im Gegensatz zur Muthmassung des Entdeckers, nicht die 2—8-, sondern die 2—5-Stellung habe, ihm also die Formel:



zuzuschreiben sei.

Demgemäss glauben sie, der β -Naphtylamin- γ -Monosulfonsäure die Formel:



geben zu sollen ¹.

Da die Ueberführung der Chlornaphtalinsulfonsäure in das Dichlornaphtalin durch Destillation mit Phosphorpentachlorid immerhin eine recht gewaltsame Operation ist, demgemäss die Constitution des entstandenen Dichlornaphtalins keinen ganz sicheren Schluss auf die der Chlornaphtalinsulfonsäure und demnach der β -Naphtylamin- γ -Monosulfonsäure gestattet, so schien es mir sehr wichtig zu sein, weiteres Beweismaterial für die Richtigkeit der Forsling'schen Ansicht zu sammeln.

Vor Allem war es wünschenswerth, die Stellung der Sulfongruppe unter Vermeidung irgend welcher heftigen Reaction festzustellen.

¹ Chemiker-Zeitung 1889, pag. 495.

Die Weg hierzu war durch die eingehenden Arbeiten Erdmann's über die α -Naphtylaminmonosulfonsäure angedeutet ¹.

Wie ich in Folgendem eingehend beschreiben werde, führte ich die β -Naphtylaminsulfonsäure demgemäss zunächst in ihre Diazoverbindung, diese in das Hydrazin und die Hydrazinsulfonsäure nach dem von Baeyer herrührenden, von Haller ², von Bender und Schultz ³ und von Erdmann ⁴ angewandten Verfahren in die Naphtalinsulfonsäure über.

Die so erhaltene Naphtalinsulfonsäure wurde an ihren Eigenschaften als α -Naphtalinsulfonsäure erkannt und durch Verschmelzen mit Natron in Naphtol übergeführt, das sich mit absoluter Sicherheit als α -Naphtol erwies.

Hiermit ist die α -Stellung der Sulfogruppe bestimmt nachgewiesen und Herr Professor Claus bezeichnet daher die γ -Säure als β -Naphtylamin- γ - α -sulfonsäure ⁵.

Es blieb mir noch übrig, die relative Stellung der Sulfongruppe zur Amidogruppe zu entscheiden. Als Ausgangsmaterial hierzu diente mir die aus β -Naphtylamin- γ - α -sulfonsäure mittelst der Diazoreaction dargestellte, unten näher zu beschreibende β -Naphtol- γ - α -sulfonsäure.

Diese Säure lässt sich, wie ich später zeigen werde, in Chlornaphtol und Dichlornaphtalin überführen.

Der Haupttheil des entstandenen Chlornaphtols schmolz bei 136° C.; eigenthümlicher Weise zeigte aber ein kleiner Theil desselben einen Schmelzpunkt von 123° C. (uncorr.).

Das Dichlornaphtalin erwies sich als identisch mit dem Cleve'schen 2—8-Dichlornaphtalin ⁶.

¹ Ann. Chem. 247, 347.

² Berl. Ber. 18, 90.

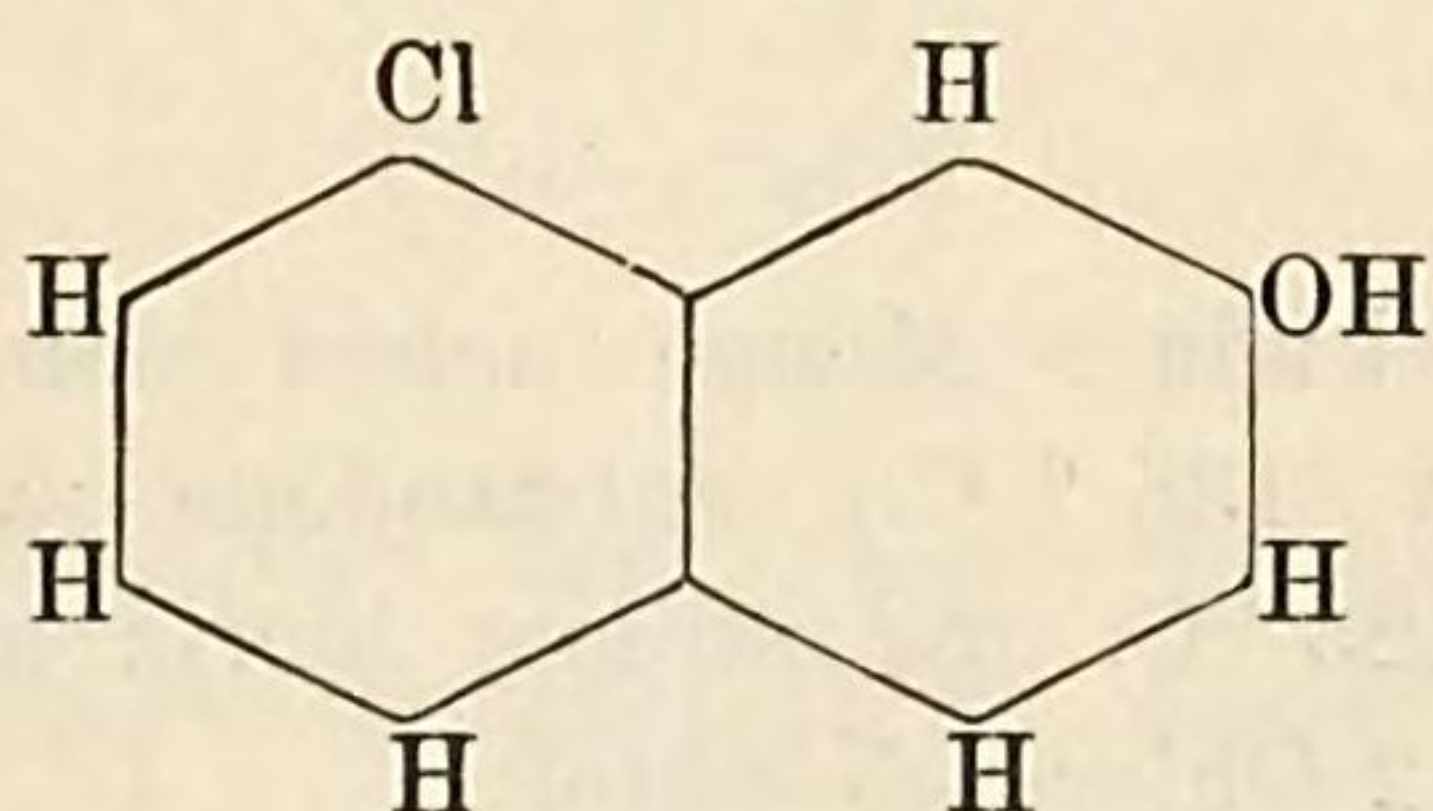
³ Berl. Ber. 19, 3236.

⁴ Ann. 247, 337 u. ff.

⁵ Siehe Journ. pr. Chem. 38, 316, Anmerkung.

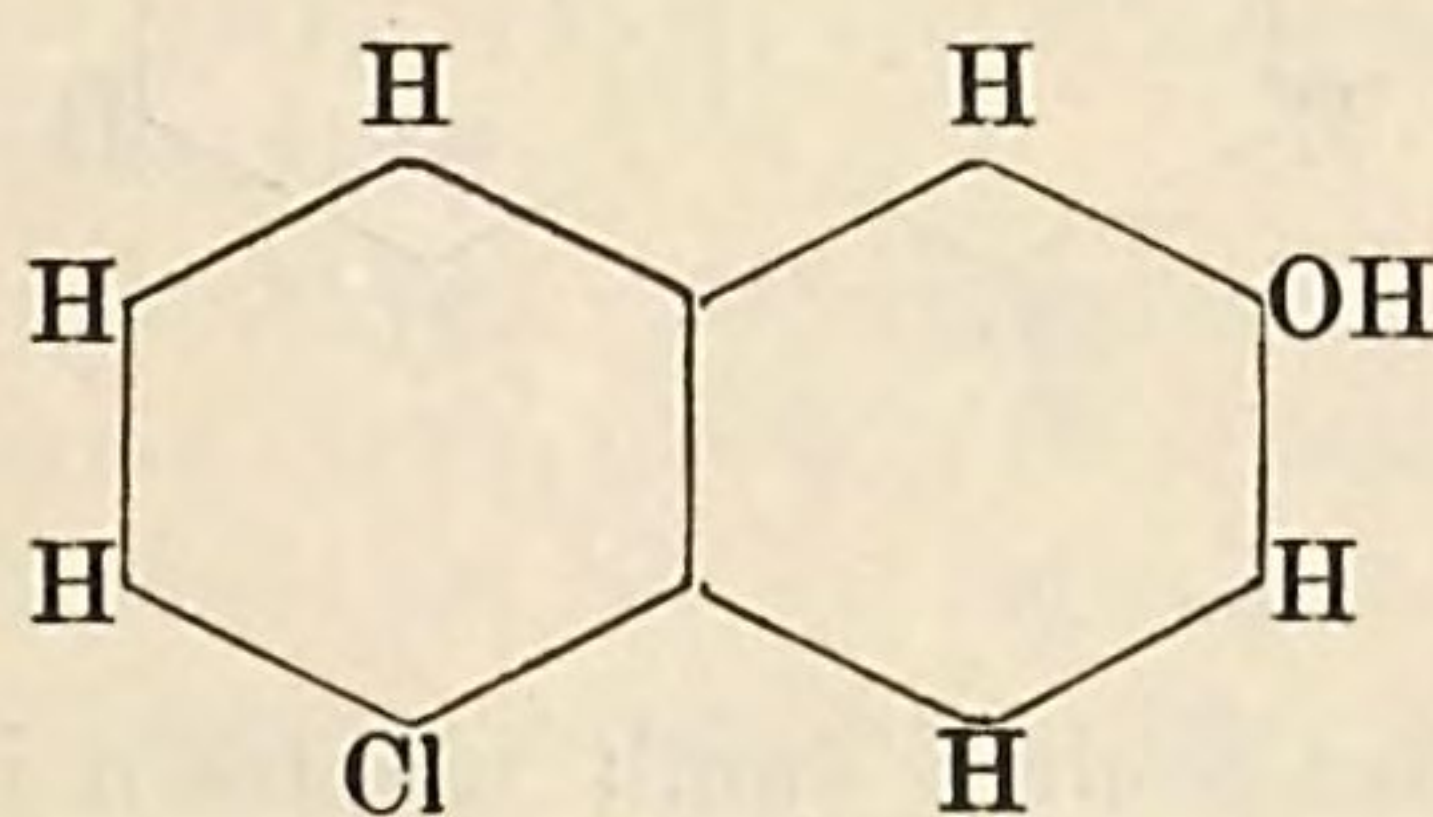
⁶ Berl. Ber. XX, 75.

Wenn ich nun auch, wie oben bemerkt, dem Stellungsnachweis mittelst Phosphorpentachlorid aus dem erwähnten Grunde keine absolute Beweisfähigkeit zugestehen kann, so glaube ich immerhin doch aus dem Umstande, dass ich aus der Naphtolsulfonsäure dasselbe Dichlornaphtalin erhielt, wie Forsling aus der Chlornaphtalinsulfonsäure, die Stellung 2—8 für sehr wahrscheinlich erachten zu dürfen. Dem entsprechend wäre dem der Hauptsache nach entstehenden, bisher unbekannten Chlornaphtol Sp. 136° C. die Constitutionsformel

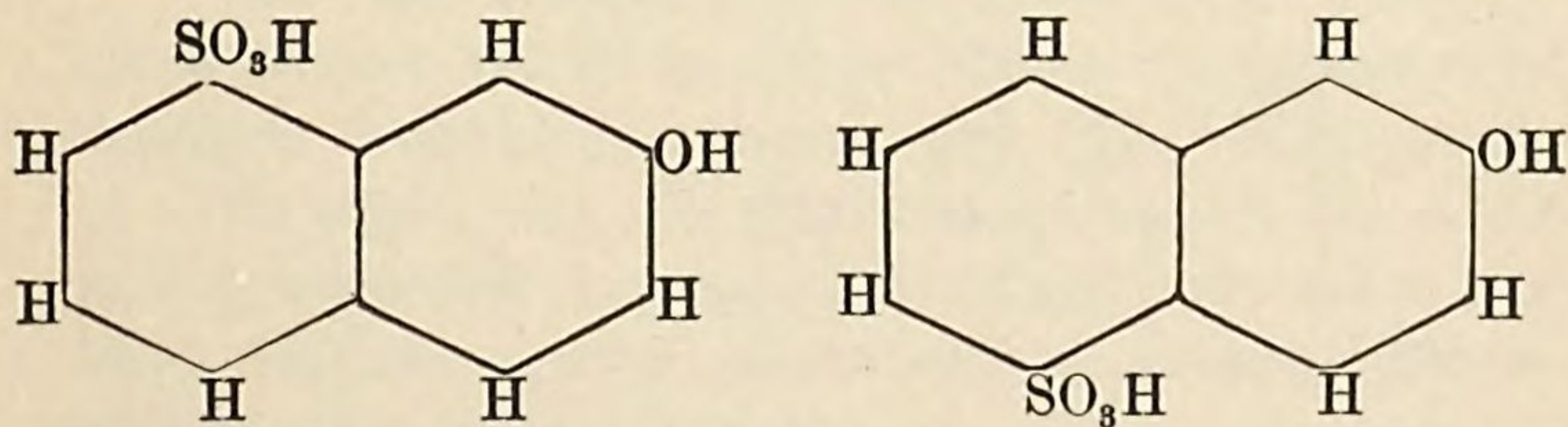


oder:

falls Armstrong und Wynne's Ansicht die richtige wäre,

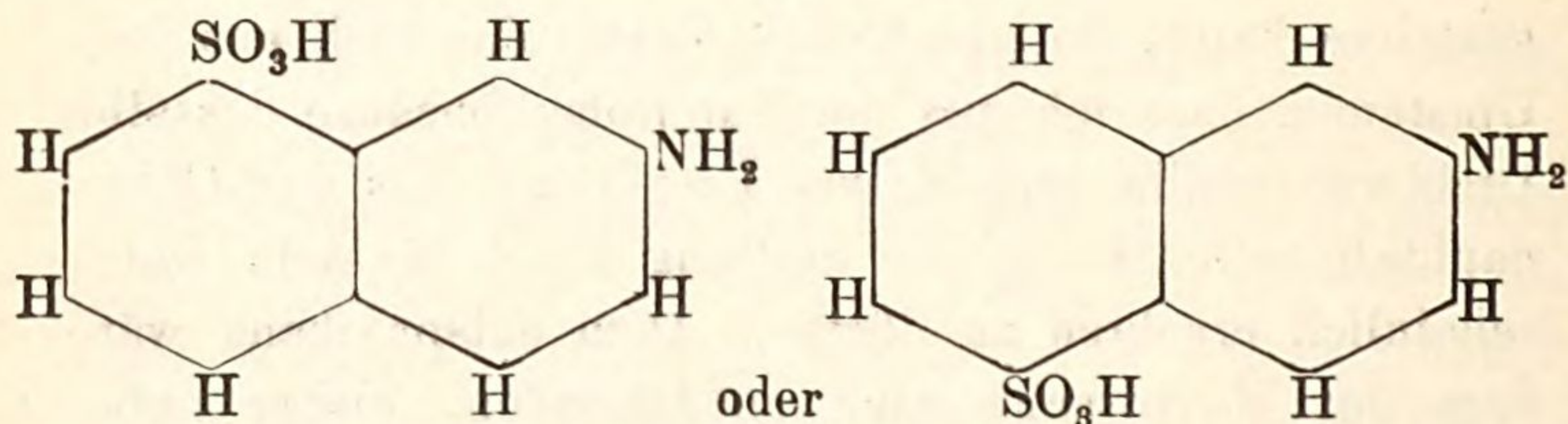


zu geben; der β -Naphtol- γ - α -sulfonsäure kommt dann die Formel:



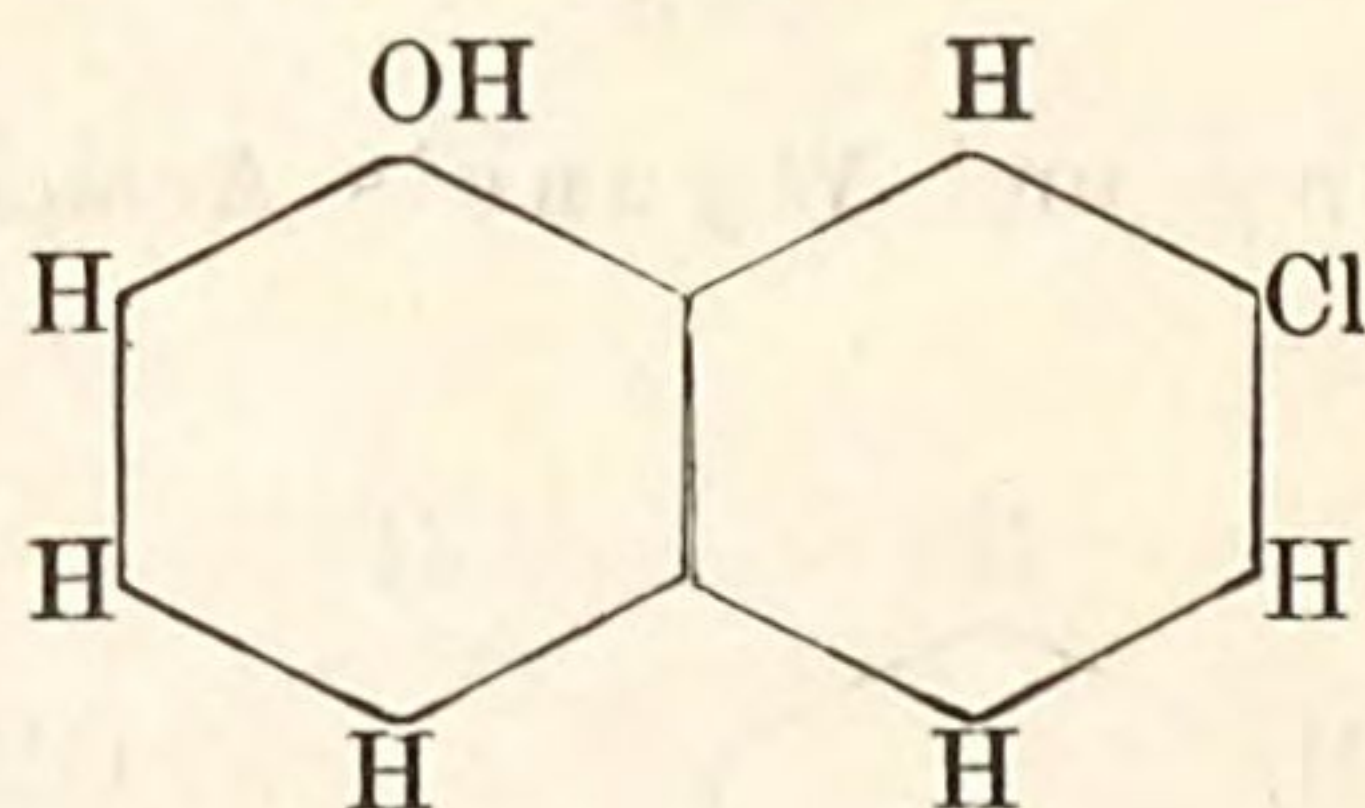
oder:

der Naphtylaminsulfonsäure:



zu.

Das in kleiner Menge neben dem Chlornaphtol (Schmelzpunkt 136°C .) entstandene zweite Produkt schmilzt bei 123°C . und stimmt hierin mit dem Erdmann'schen 2-Chlor-8-Naphtol:

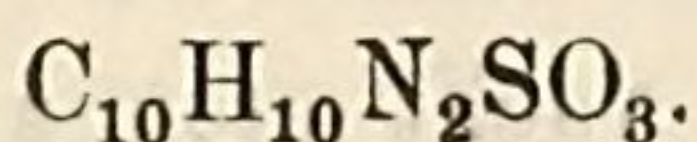


überein.

Ob es thatsächlich damit identisch ist, vermag ich nicht anzugeben, da das mir zur Verfügung stehende Quantum zu näherer Untersuchung nicht ausreichte.



Naphtylhydrazinsulfonsäure :



Durch Reduction der Diazoverbindungen mit der berechneten Menge Zinnchlorür in saurer Lösung oder durch saures schwefligsaures Natron gehen dieselben leicht in die entsprechenden Hydrazinverbindungen über¹.

Auch die β -Naphtylamin- γ -sulfonsäure lässt sich leicht in die entsprechende Naphtyl-Hydrazinsulfonsäure überführen und zwar wurde die Umwandlung auf folgende Weise ausgeführt:

40 gr. gereinigtes β -Naphtylamin- γ -sulfonsaures Natrium werden in einem grossen Becherglas mit 500 gr. Wasser gelöst, und mit 60 gr. Salzsäure die Naphtylamin- γ -Monosulfonsäure ausgefällt. Man kühlt nun gut dadurch, dass man sowohl das Becherglas in schmelzendes Eis stellt, als auch während des Diazotirens kleine Stücke reinen Eises in die Flüssigkeit hineingibt.

Man lässt alsdann eine Lösung von 16 gr. salpetrigsaurem Natron (92%) in 150 gr. Wasser allmählich unter tüchtigem Umrühren einlaufen und über Nacht stehen.

Es schied sich die Diazoverbindung als ein schön gelbes, undeutlich krystallinisches Pulver ab und wurde durch Absaugen von der darüberstehenden, roth gefärbten Flüssigkeit möglichst befreit.

¹ V. Meyer, Berl. Ber. 16. 2976.

Die gelbe Masse wurde mit Wasser aufgeschwämmt und durch Stellen in Eiswasser auf einer möglichst niederen Temperatur gehalten.

Darauf lässt man eine Lösung von 80 gr. Zinnchlorür in 240 gr. 13procentiger Salzsäure, welche Lösung durch Blattzinn geklärt und ebenfalls abgekühlt ist, allmählich einlaufen und sucht dabei eine Stickstoffentwicklung möglichst zu vermeiden.

In einem verschlossenen Gefässe wird die Masse oft umgeschüttelt, wobei die Flüssigkeit allmählich klar wird und sich ein weisslicher Niederschlag absetzt.

Man lässt über Nacht stehen, trennt alsdann die Flüssigkeit von dem Niederschlage und wäscht letzteren mit kaltem Wasser gut aus.

Die erhaltene Naphtylhydrazinsulfonsäure lässt sich am besten aus Wasser, in welchem sie in der Hitze etwas löslich ist, umkrystallisiren und stellt alsdann feine, farblose, seidenglänzende Blättchen dar.

Diese Naphtylhydrazinsulfonsäure reducirt gleich den anderen bekannten Naphtylhydrazinsulfonsäuren Fehling'sche Lösung zu Kupferoxydul.

Stickstoffbestimmung.

0,2152 gr. Substanz ergaben bei 751 mm Barometerstand und 17° C. Temperatur

21,3 cc Stickstoff =

0,02445 gr. N =

11,34 % N.

Berechnet für

$C_{10}H_{10}N_2SO_3$:

N = 11,78 %

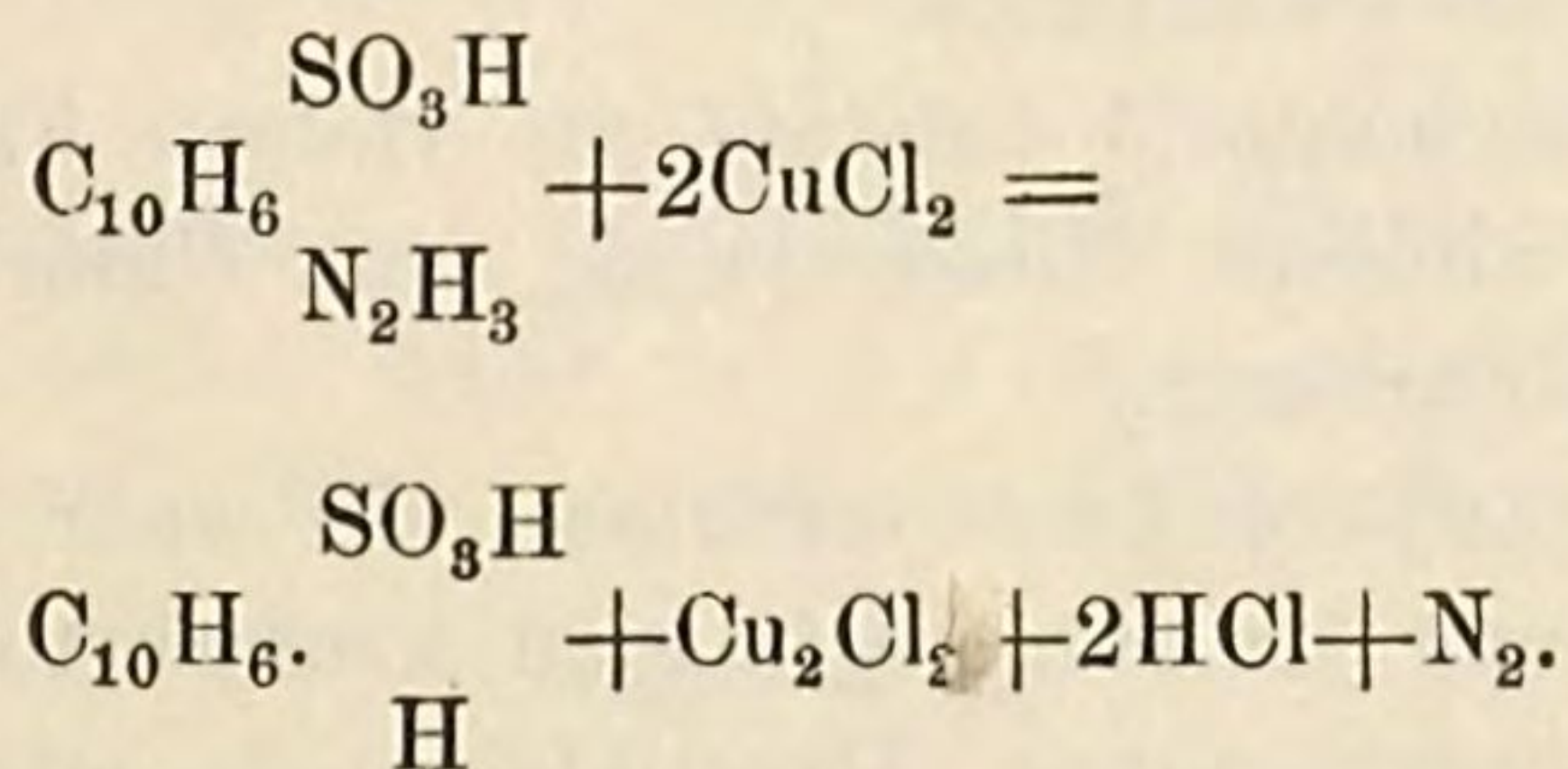
Gefunden:

11,34 %.

Darstellung der α -Naphthalinsulfonsäure und des α -Naphthols als Stellungsnachweis für die Sulfon- gruppe.

10 gr. Naphtylhydrazinsulfonsäure wurden in 1000 gr. heissen Wassers, welchem 24 gr. 40 procentiger Salzsäure zugesetzt waren, suspendirt. Alsdann setzte ich Kupferchloridlösung (16 gr. CuCl_2) so lange tropfenweise hinzu, bis keine Stickstoffentwicklung mehr eintrat, wozu ungefähr die berechneten 2 Molecüle nöthig waren.

Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung:



Hierauf wurde die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Kupferchlorür abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und das Filtrat zur Trockne eingedampft.

Den Rückstand löste ich in wenig Wasser, filtrirte und verdampfte zur Verjagung der letzten Spuren Salzsäure nochmals zur Trockne.

Die wässerige Lösung wurde mit Bleicarbonat erhitzt, abfiltrirt und bis zum beginnenden Auskrystallisiren eingedampft.

Durch Umkrystallisiren erhielt ich das

α -naphtalinsulfonsaure Blei

in schwach gelb gefärbten Blättchen, welche sich in Alcohol leicht lösen.

Ein Theil der Lösung des Bleisalzes wurde in der Hitze mit Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt, abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Das auf diese Weise erhaltene α -naphtalinsulfonsaure Kalium schmolz ich in einem Nickeltiegel mit Aetzkali bei einer Temperatur von 200° C. und hielt die Schmelze so lange auf dieser Temperatur, bis eine herausgenommene Probe mit Diazonaphtionsäure eine starke Farbreaction zeigte und sich mit Salzsäure in reichlicher Menge Schwefeldioxyd entwickelte.

Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Salzsäure versetzt und das unreine Naphtol, das sich dabei ausgeschieden, abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt.

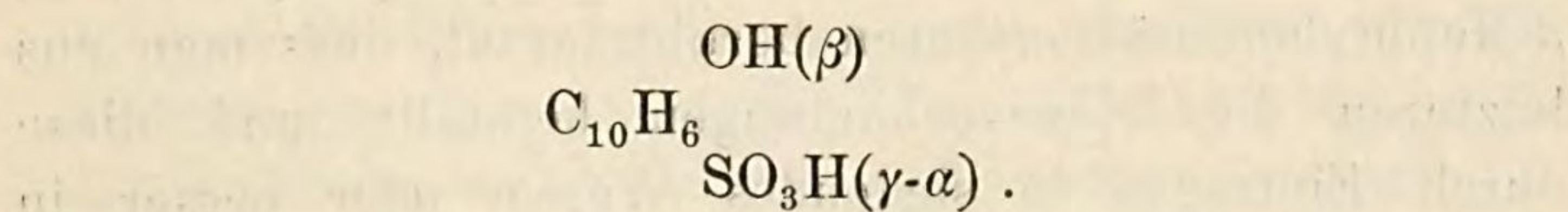
Das als weisse Nadeln erhaltene Naphtol kennzeichnet sich durch seinen Schmelzpunkt von 94° C., seinen eigenartigen Geruch, sowie sein Verhalten gegen Reagentien als α -Naphtol.

Mit Eisenchlorid entsteht die violette Färbung und darauf der violette Niederschlag, mit Chlorkalklösung die violette Färbung.

Diazonaphtionsäure veranlasst die sehr charakteristische Färbung des entsprechenden Azofarbstoffs, welche ausserdem durch einen Parallelversuch mit dem aus reinem α -Naphtol entstehenden verglichen und identificirt wurde.

II.

Darstellung und Eigenschaften der β -Naphthol- $(\gamma)\alpha$ -Monosulfonsäure:



In der Patentbeschreibung Nr. 29,084 ¹ ist die Angabe enthalten, dass man die Diazoverbindung der β -Naphthylamin- γ - α -sulfonsäure durch Kochen mit angesäuertem Wasser in eine Naphtolsulfonsäure überführen könne.

Durch Sulfoniren von β -Naphthol mit Schwefelsäure konnte man bisher nicht zu der oben genannten Säure gelangen; man erhielt auf diesem Wege nur die

β -Naphthol- α -,
die β -Naphthol- β - und die
 β -Naphthol- δ -Monosulfonsäure ².

Zur Darstellung der β -Naphthol- $\gamma\alpha$ -Monosulfonsäure schlug ich den in der oben genannten Patentbeschreibung angedeuteten Weg ein.

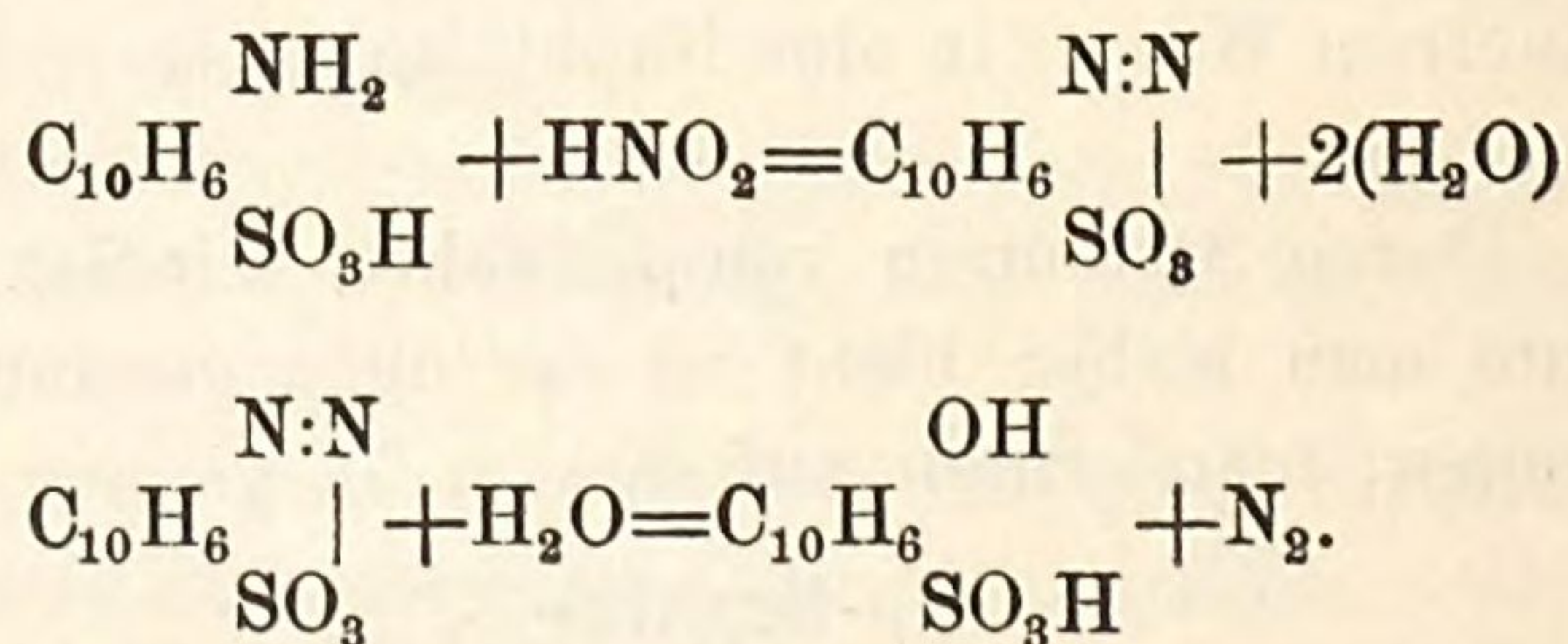
¹ Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenindustrie 421.

² Berl. Ber. XXII, 722.

β -Naphthol-(γ) α -Monosulfonsäure.

Die Darstellung der β -Naphtholsulfonsäuren aus den β -Naphthylaminsulfonsäuren beruht darauf, dass man aus letzteren die Diazoverbindungen herstellt und diese durch Eintragen in siedendes Wasser oder besser in siedende verdünnte Schwefelsäure in die β -Naphtholsulfonsäuren umsetzt.

Die hierbei stattfindenden Zersetzungen werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



$\beta=_{(\gamma)}\alpha$ -Diazonaphtalinsulfonsäure.

Bei der Darstellung der β - γ -Diazonaphtalinsulfonsäure durch Diazotiren ist es behufs Gewinnung eines schönen Produktes und einer guten Ausbeute unbedingt nothwendig, dass die freie β -Naphtylamin- γ -Monosulfonsäure sich in feiner Vertheilung befindet, und dass durch stetiges Umrühren ein Zusammenballen vermieden wird. Die Flüssigkeit muss stets kalt gehalten werden, da die Diazotirung am besten bei einer Temperatur von 8 bis 10° C. stattfindet.

Ferner muss die Flüssigkeit stark sauer und die salpetrige Säure stets im Ueberschuss vorhanden sein.

Zur Gewinnung eines schönen reinen Präparates habe ich folgende Methode als die rationellste herausgefunden:

200 gr. β -naphtylamin- γ -monosulfonsaures Natrium wurden in 100 gr. Wasser in der Wärme gelöst und erkalten gelassen.

In die Lösung wurden unter fortwährendem Umrühren, so dass jedes Zusammenballen vermieden wurde, 140 gr. englische Schwefelsäure allmählich eingetragen, wodurch die freie Säure in schönen silberglänzenden Blättchen ausfiel. Das Becherglas wurde in schmelzendes Eis gestellt und ausserdem noch durch reichlich eingeworfene Eisstücke die Flüssigkeit auf einer Temperatur von 8—10° C. erhalten.

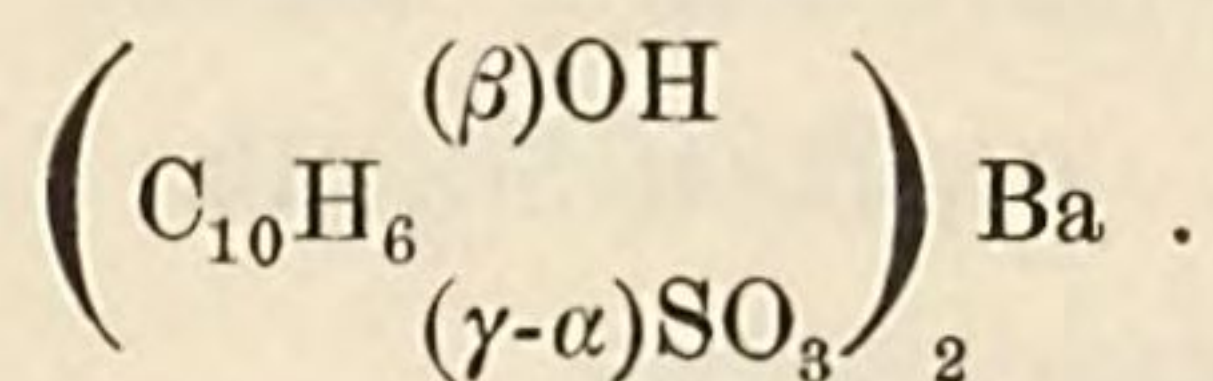
In diese Flüssigkeit wurde nun unter Umrühren nach und nach eine Lösung von 69 gr. salpetrigsaurem Natron in 300 gr. Wasser eingetragen.

Die Lösung des salpetrigsauren Natrons muss allmählich zugesetzt werden, weil sonst die durch die Schwefelsäure frei gewordene salpetrige Säure sich zu rasch entwickelt und in Folge dessen nicht vollständig auf die β -Naphtylamin- γ -Monosulfonsäure einwirken kann.

Die Menge des salpetrigsauren Natrons ist so berechnet, dass die Flüssigkeit selbst nach stundenlangem Stehen noch nach salpetriger Säure riecht und eine herausgenommene Probe Jodkaliumstärkepapier bläut.

Die Reaktionsmasse wurde über Nacht stehen gelassen, um sicher zu gehen, dass alle β -Naphtylamin- γ -Monosulfonsäure diazotirt ist; es setzte sich die Diazoverbindung als ein schön gelb gefärbtes, feinkrystallinisches Pulver zu Boden und dieses wurde von der darüberstehenden rothbraunen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser ausgewaschen und direct noch feucht zur Darstellung der β -Naphtol- γ -Monosulfonsäure weiter verarbeitet.

β -Naphtol- (γ) α -monosulfonsaures Baryum:



Das Umkochen der Diazonaphtalinsulfonsäure wurde auf folgende Weise ausgeführt:

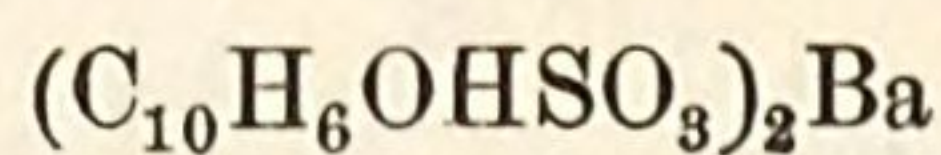
In einer genügend grossen Porzellanschale wurden 70 gr. concentrirte Schwefelsäure und 3 kgr. Wasser zum Kochen gebracht und die aus 200 gr. β -naphtylamin- γ -monosulfonsaurem Natron erhaltene noch feuchte Diazonaphtalinsulfonsäure in der Weise hinzugegeben, dass mit einem weiteren Zusatz erst dann begonnen wurde, nachdem die Stickstoffentwicklung vollständig aufgehört hatte. Nachdem alle Diazonaphtalinsulfonsäure hinzugegeben war, wurde die Reaktionsmasse noch einige Zeit im Kochen gehalten, bis sich keine Stickstoffentwicklung mehr zeigte, und die noch heisse Lösung mit überschüssigem Baryumcarbonat versetzt und absetzen lassen.

Die vom Baryumsulfat und dem überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirte, durch den beim Diazotiren entstandenen Farbstoff roth gefärbte Flüssigkeit wurde durch Eindampfen eingeeengt und durch Kochen mit Thierkohle entfärbt.

Aus der concentrirten Lösung schied sich das β -naphtol- γ -monosulfonsaure Baryum in Blättchen aus und wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser in dünnen prismatischen, weissen Blättchen erhalten, welche im Exsiccator verwittern.

Die Ausbeute an noch nicht mit Kohle entfärbtem β -naphtol- γ -monosulfonsaurem Baryum betrug 25 % des angewandten unreinen β -naphtylamin- γ -monosulfonsauren Natrons.

Es wurde eine Elementaranalyse und eine Schwefelbestimmung ausgeführt, welche folgende für die Formel:



stimmende Resultate ergaben.

Verbrennung:

0,4064 gr. angewandte Substanz ergaben:

0,3872 gr. CO_2 , entsprechend

0,1659 gr. C =

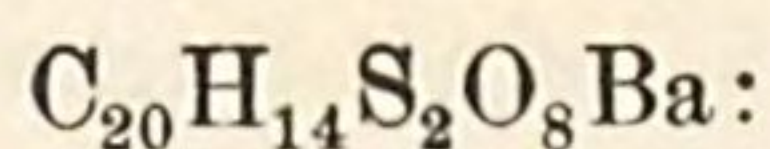
40,82 % C

und 0,09216 gr. H_2O =

0,01023 gr. H =

2,52 % H.

Berechnet für



C = 41,12 %

H = 2,40 %

Gefunden:

40,82 %

2,52 %.

Schwefelbestimmung:

0,1835 gr. angewandte Substanz nach dem Erhitzen mit 5 ccm concentrirter rauchender Salpetersäure im Schiessofen auf 230° C. und Ausfällen mit Chlorbaryum:

0,146 gr. BaSO_4 , entsprechend

0,020 gr. S =

10,94 % S.

Berechnet:

C = 41,12 %

H = 2,40 %

S = 10,95 %

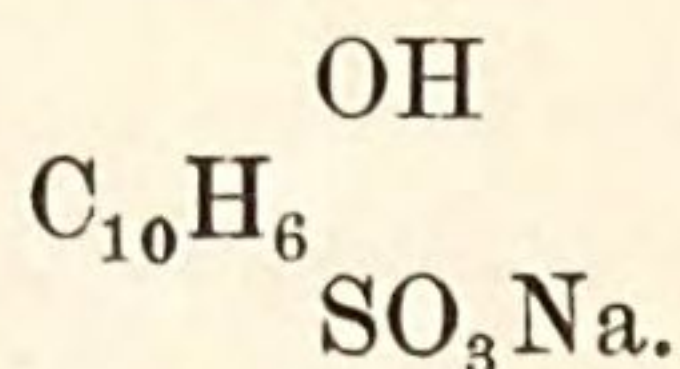
Gefunden:

C = 40,82 %

H = 2,52 %

S = 10,94 %.

β -Naphthol-(γ) α -monosulfonsaures Natron:



Die ziemlich reine freie Säure wurde in Wasser suspendirt und in der Wärme mit Natriumcarbonat versetzt.

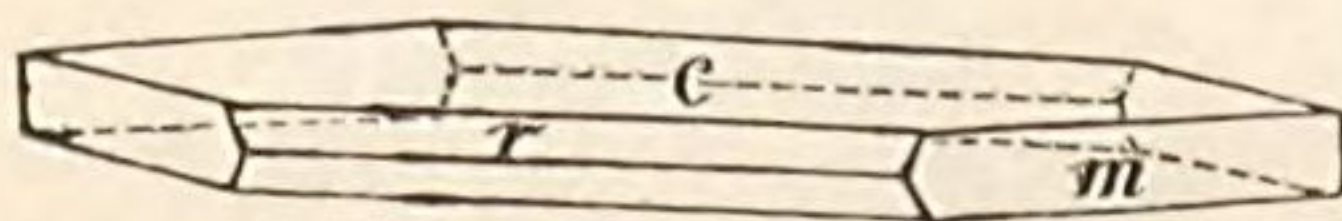
Aus der etwas eingeeengten Lösung schieden sich sehr schöne, lange, oben und unten zugespitzte, röthliche Krystalle aus, welche prachtvoll fluoresciren.

Die verdünnte wässerige Lösung des Natronsalzes fluorescirt blaugrün.

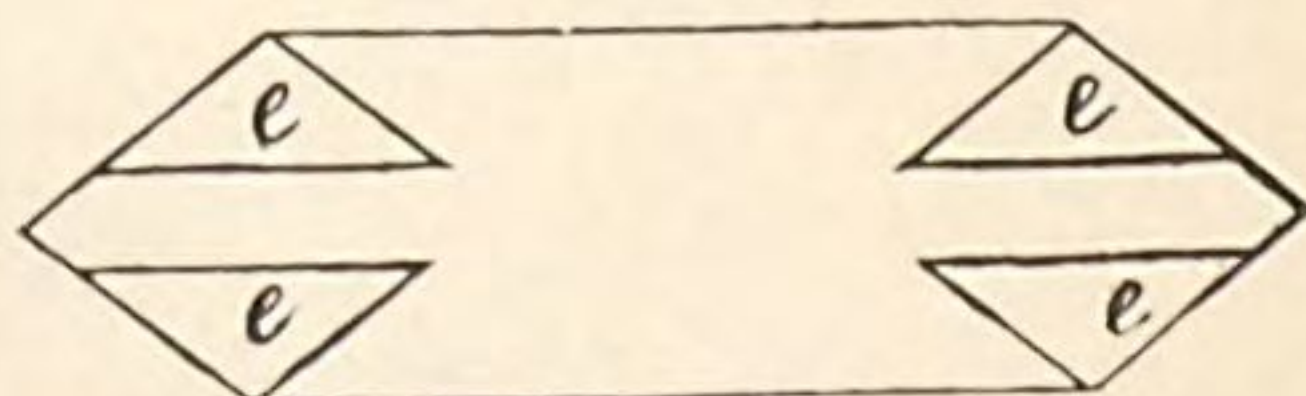
Herr Privatdocent Dr. Beckenkamp hatte die Freundlichkeit, mir folgende krystallographische Mittheilungen über das β -naphthol- γ -monosulfonsaure Natrium zukommen zu lassen:

β -Naphthol- γ -monosulfonsaures Natrium.

Figur I:



Figur II:



Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,8466 : 1 : 2,9752.$$

Beobachtete Formen:

$$c = \left\{ 001 \right\} = 0 P_1$$

$$m = \left\{ 110 \right\} = \infty P_1$$

$$v = \left\{ 101 \right\} = P \infty .$$

Die Flächen geben sehr scharfe und gut übereinstimmende Bilder. Auf $\left\{ 001 \right\} = 0 P$ aufliegend, zeigen die Krystalle deutlichen Pleoprosismus.

Der (nach Fresnel) parallel b schwingende Strahl ist röthlich, der parallel a schwingende farblos.

Die rothe Färbung ist auf der Basis gesehen (vergl. Fig. 1) in den vier Eckfeldern e am stärksten. Der übrige Theil erscheint gewöhnlich fast farblos.

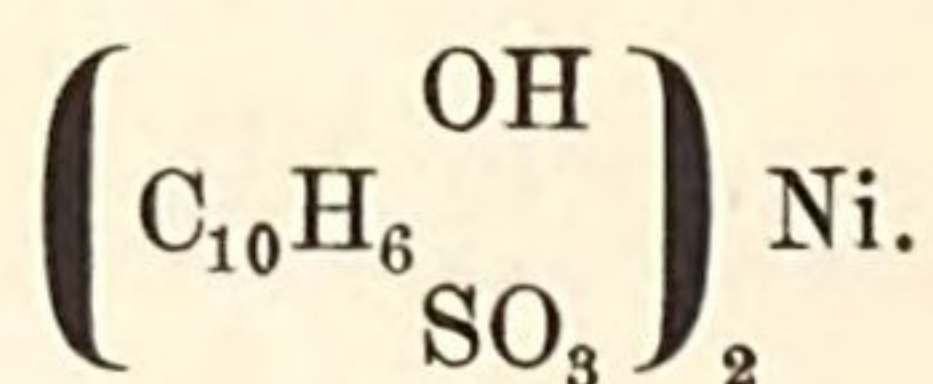
Beobachtet: Berechnet:

$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 80^{\circ}30'*$	—
$c : v = (001) : (101) = 74^{\circ}7'$	—
$m : v' = (110) : (101) = 42^{\circ}45'$	$42^{\circ}46'$

Spaltbarkeit nicht sehr vollkommen nach

$$c = \left\{ 001 \right\}.$$

β -Naphtol- (γ) α -monosulfonsaures Nickel:



β -naphtol- $\gamma\alpha$ -monosulfonsaures Baryum versetzte ich in wässriger Lösung in der Wärme mit der berechneten Menge Nickelsulfatlösung.

Die von dem Baryumsulfat abfiltrirte Lösung dampfte ich auf dem Wasserbade etwas ein und durch langsames Verdunstenlassen erhielt ich sehr schöne, grüne, prismatische Krystalle von β -naphtol- γ -monosulfonsaurem Nickel.

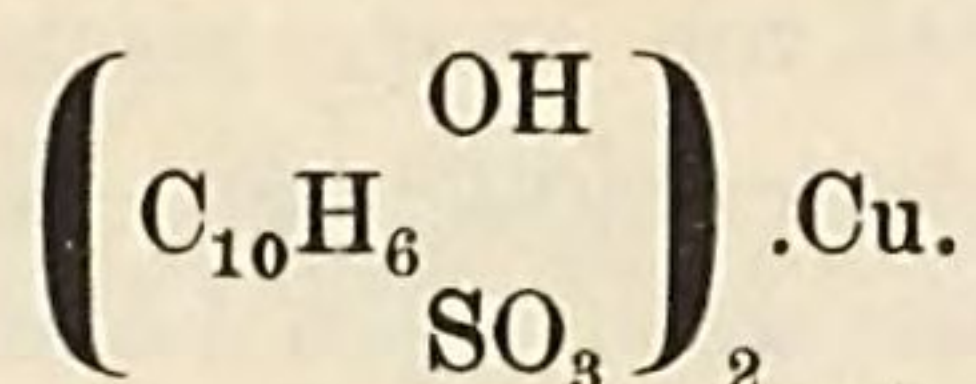
Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich und verwittern an der Luft nach kurzer Zeit.

Eine von dem getrockneten Salz ausgeführte Nickelbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2365 gr. angewandte Substanz ergab:
 0,0338 gr. NiO, entsprechend
 0,02659 gr. Ni =
 11,24 % Ni.

Berechnet für	Gefunden:
$(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_4)_2\text{Ni}$:	
Ni = 11,66 %	11,24 %.

β -Naphtol-(γ) α -monosulfonsaures Kupfer:



Eine wässrige Lösung des β -naphtol- γ -monosulfonsauren Baryums versetzte ich in der Wärme mit der berechneten Menge Kupfersulfatlösung, filtrirte ab und engte die Flüssigkeit etwas ein.

Aus der concentrirten Lösung scheiden sich schöne, grüne prismatische Krystalle aus, welche an der Luft leicht verwittern.

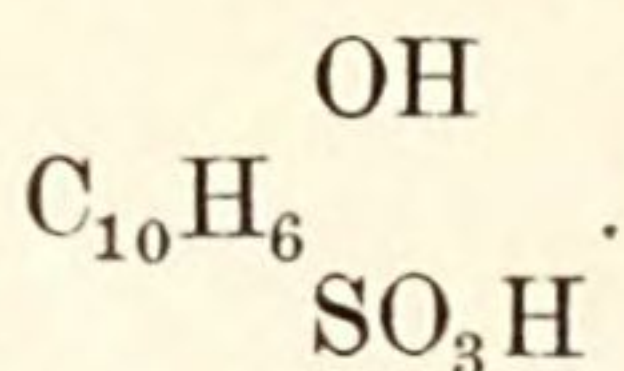
Eine Kupferbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,3415 gr. angewandte Substanz ergab:
 0,0518 gr. CuO, entsprechend
 0,4140 gr. Cu =
 12,12 % Cu.

Berechnet für
 $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Cu}$:
 Cu = 12,44 %

Gefunden:
 12,12 %.

β -Naphthol- (γ) α -monosulfonsäure:



Selbst durch sehr vorsichtiges Versetzen der heissen, wässerigen Lösung des Barytsalzes mit Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats war es nicht möglich, die Säure vollständig frei von anorganischer Substanz zu erhalten und wurde daher folgender Weg eingeschlagen.

Aus der heissen wässerigen Lösung des Barytsalzes machte ich die Säure mit Schwefelsäure frei, filtrirte vom Baryumsulfat ab und kochte das Filtrat mit überschüssigem Bleicarbonat ungefähr 2 Stunden. Nach dem Erkalten wird abfiltrirt und in die heisse Lösung des Bleisalzes längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet.

In das vom Schwefelblei abfiltrirte Filtrat wird, um sicher zu sein, dass alles Blei ausgefällt ist, nochmals einige Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Nach vorsichtigem Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade schieden sich aus der concentrirten Lösung im Exsiccator schwach gelb gefärbte nadelige Krystallaggregate aus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser welchem etwas Thierkohle zugesetzt wurde, in feinen Nadeln erhalten wurden.

Die auf diese Weise erhaltene Säure ist vollkommen frei von anorganischen Bestandtheilen; an der Luft zerfliesst dieselbe und wird selbst bei vorsichtigem Aufbewahren mit der Zeit grau.

Nur im Exsiccator ist die Säure längere Zeit unveränderlich farblos.

Sie schmilzt unter Zersetzung zwischen 60 und 70° C.

Durch Erhitzen des Ammoniaksalzes der β -Naphthol- γ -Monosulfonsäure mit concentrirtem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr bis auf 200° C. geht die β -Naphthol- γ -Monosulfonsäure glatt wieder in die ihr entsprechende β -Naphtylaminsulfonsäure über.

Ueberführung der β -Naphthol- (γ) α -sulfonsäure in das entsprechende Dichlornaphtalin.

I. Versuch.

20,0 gr. β -naphthol- γ -monosulfonsaures Baryum wurden mit 100 gr. Phosphorpentachlorid im Oelbade $\frac{3}{4}$ Stunde auf 150° C. erhitzt.

Unter Bildung von Phosphoroxychlorid trat bei dieser Temperatur schon eine recht deutliche Reaction ein und wurde die Reactionsmasse deshalb nicht höher erhitzt, sondern schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde aus dem Oelbade herausgenommen und erkalten lassen.

Die nach dem Erkalten hart gewordene, schwarzbraune Masse trug ich in kleinen Stücken allmählich in kaltes Wasser ein.

Das überschüssige Phosphorpentachlorid wurde dadurch zersetzt und es schied sich ein gelbbraunes weiches Harz aus, welches unter Wasser nach einigen Stunden erhärtete.

Durch dieses Harz leitete ich in bekannter Weise Wasserdampf und erhielt im Destillat weisse Flocken.

Dieselben lösten sich in Natronlauge leicht auf, waren somit kein Dichlornaphtalin, sondern, wie auch nachfolgende Chlorbestimmung beweist, ein Chlornaphtol.

Aus der Lösung in Natronlauge fiel es auf Zusatz von Salzsäure wieder als weisse amorphe Masse aus.

Dieses Chlornaphtol erhielt ich durch Sublimation als äusserst feine farblose Nadeln.

Mit Diazonaphtionsäure gibt es eine rothe, mit Diazobenzolparasulfonsäure eine orange Färbung. Der Ton der Färbungen ist der mit β -Naphtol erzielten ähnlich.

Das Chlornaphtol hat den Schmelzpunkt 136° C.

Chlorbestimmung:

Eine nach der Carius'schen Methode ausgeführte Chlorbestimmung ergab bei Anwendung von

0,2304 gr. Substanz
0,1843 gr. AgCl, entsprechend
0,0455 gr. Cl =

19,74 % Cl.

Berechnet:
Cl = 19,88 %

Gefunden:
19,74 %.

II. Versuch.

30 gr. β -naphtol- γ -monosulfonsaures Baryum wurden mit 250 gr. Phosphorpentachlorid innig gemischt, im Oelbade bis auf 200° C. erhitzt, und zwar in der Weise, dass der Kolben mit Inhalt erst dann in das Oelbad gestellt wurde, als dasselbe schon eine Temperatur von 150° C. angenommen hatte und alsdann rasch bis auf 200° C. erhitzt wurde.

Die nach dem Erkalten hart gewordene Masse wurde in Wasser gebracht und das gelbbraune Harz, welches sich nach einiger Zeit als harte Masse ausschied, in Wasser ausgewaschen und mit Wasserdämpfen destillirt.

Es gingen hierbei zuerst weisse Flocken über, bei stärkerem Einleiten von Dampf jedoch auch gelbe Oeltropfen, welche im Wasser erstarrten und sich zu Boden setzten. Alsdann wurde der in der Vorlage entstandene Niederschlag von der darüberstehenden Flüssigkeit getrennt und mit Natronlauge behandelt. Dabei ging nur das Chlornaphtol in Lösung, während Dichlornaphtalin als gelbe amorphe Masse zurückblieb.

Die Lösung des Chlornaphtols in Natronlauge wurde mit Salzsäure versetzt, worauf dasselbe als weisse Masse ausfiel und nach dem Umsublimiren den constanten Schmelzpunkt 136° C. (uncorr.) zeigte.

Bei dieser Darstellung des Chlornaphtols scheint nun in Folge der höheren Temperatur, welche ich anwandte, eine Umlagerung stattgefunden zu haben, denn ich erhielt ausser dem neuen Chlornaphtol vom Schmelzpunkt 136° C. noch das von Erdmann¹ aus der p-Chlorphenylparaconsäure dargestellte

4—6-Chlornaphtol

vom Schmelzpunkt 123° C.

Auf mechanischem Wege konnte ich die beiden Chlornaphtole trennen, da das neue in längeren Nadeln sublimirt.

¹ Ann. Chem. Pharm. 247, 374.

Die gelbe, das Dichlornaphtalin enthaltende Masse wurde mit Aether extrahirt und das Dichlornaphtalin nach dem Umkrystallisiren in Nadeln vom Schmelzpunkt 48—49° C. (uncorr.) erhalten.

Chlorbestimmung:

Eine nach der Carius'schen Methode ausgeführte Chlorbestimmung ergab bei Anwendung von

0,1020 gr. Substanz
0,1502 gr. AgCl, entsprechend
0,0162 gr. Cl =
36,42 % Cl.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{10}H_6Cl_2$:	
Cl = 36,04 %	36,42 %.

Das auf diese Weise erhaltene Dichlornaphtalin stimmt also mit dem von Forsling¹ aus der Chlorsulfonsäure dargestellten Dichlorid vollständig überein.

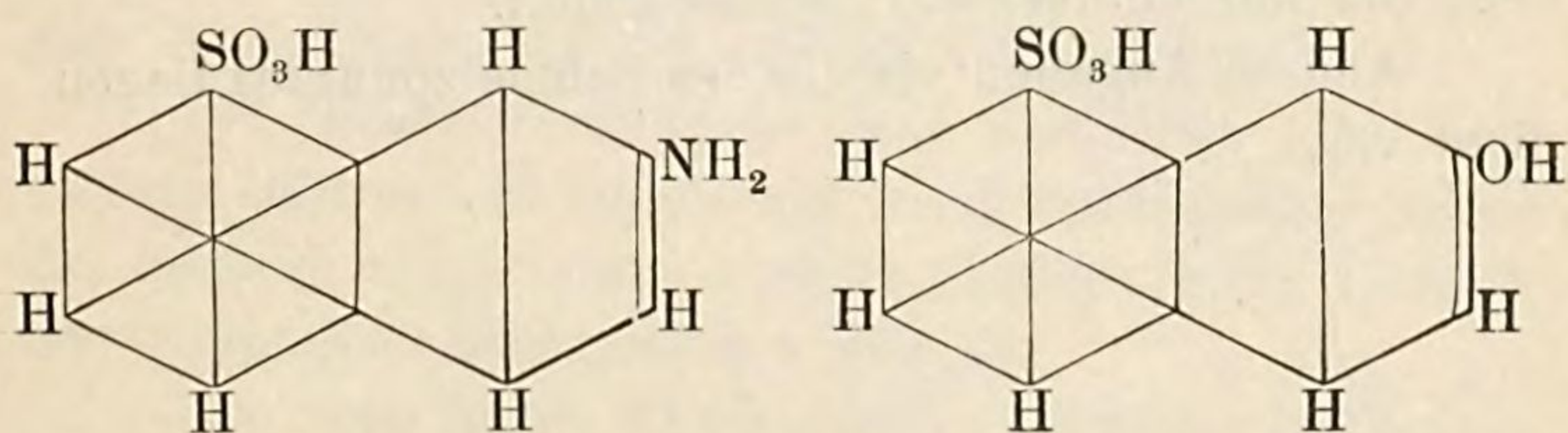
¹ Berl. Ber. XX, 2105.

III.

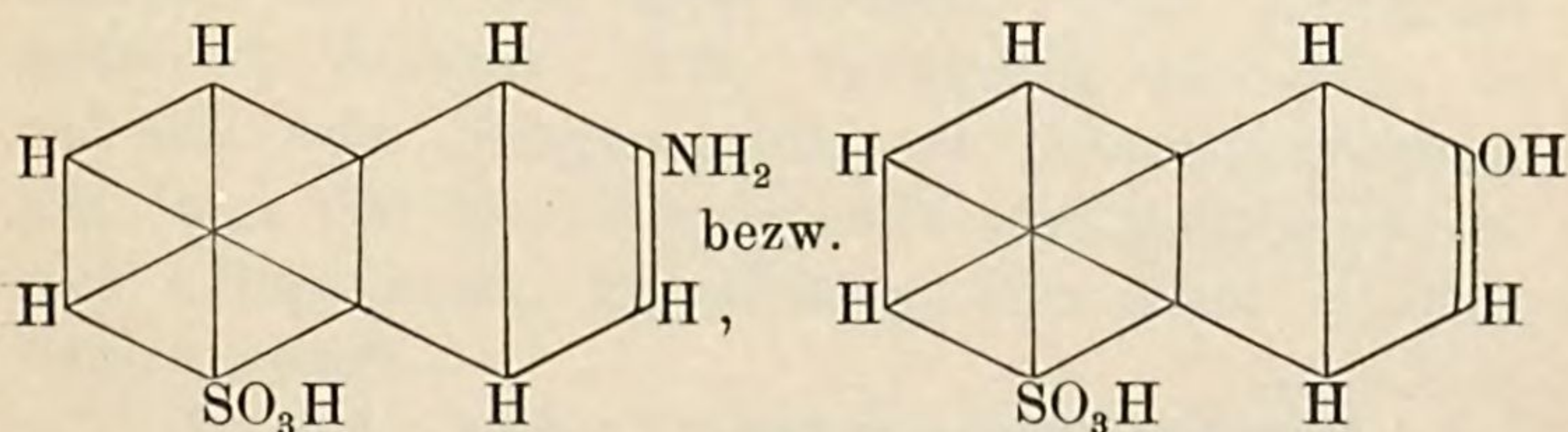
Ueber das $\beta_{=(\gamma)}\alpha$ -Dioxynaphthalin.

Auf Grund meiner theoretischen Betrachtungen habe ich die heteronucleale Stellung der Sulfongruppe und der Amidogruppe als feststehend erachtet.

Da nun der Sulfongruppe die α -, der Amidogruppe resp. der Oxygruppe die β -Stellung zukommt, demgemäss der β -Naphtylamin- $\gamma\alpha$ -Monosulfonsäure bzw. Naph-tolsulfonsäure die Constitutionsformel:

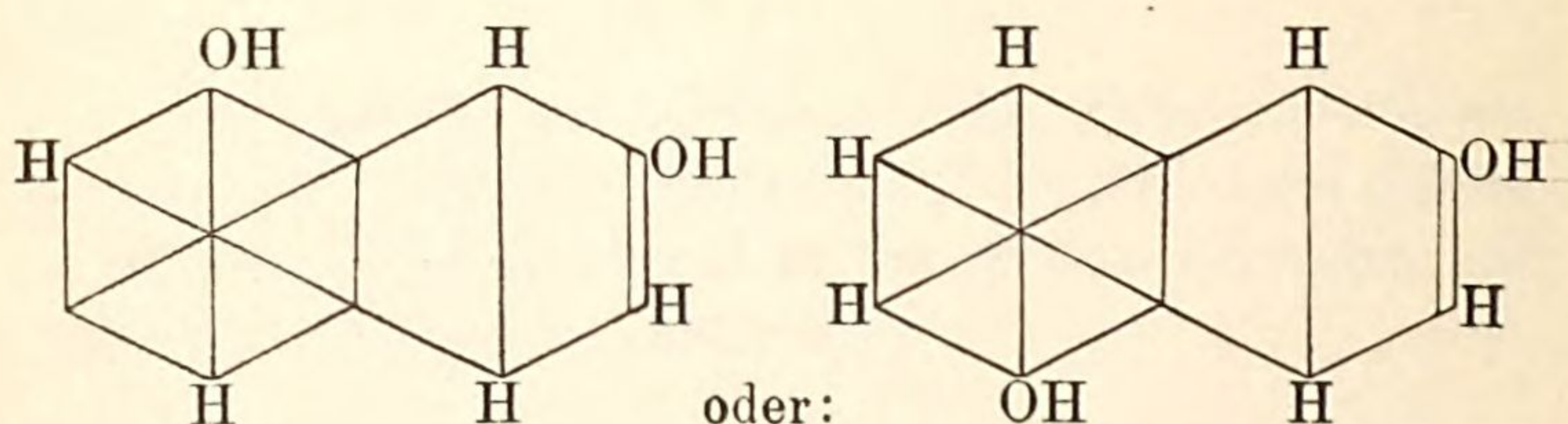


oder, nach Armstrong und W. P. Wynne¹:



¹ Chemiker-Zeitung 1889, 495.

zukommt, so muss dementsprechend dem daraus zu gewinnenden Dioxynaphtalin die Formel:



ertheilt werden.

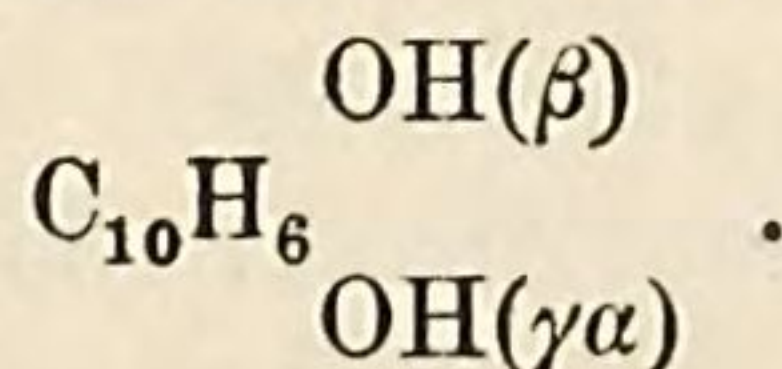
Ueber das $\beta=\gamma\alpha$ -Dioxynaphtalin sind bisher, mit Ausnahme einer auf Grund meiner Arbeiten erfolgten Publikation ¹ in der wissenschaftlichen Literatur keinerlei Angaben zu finden.

In einem mir vorliegenden Auszug aus einer Patentschrift (Deutsches Reichs-Patent Nr. 45229) von Ewer & Pick (Monatsschrift „Chemische Industrie“ Jahrgang 1888, pag. 549, wird ein Dioxynaphtalin beschrieben, das, aus einer nicht genau charakterisirten Naphtalindisulfonsäure erhalten, im Schmelzpunkt mit dem von mir entdeckten übereinstimmt.

Andere Angaben als die des Schmelzpunktes liegen nicht vor.

¹ Journal pr. Chemie, 39 315.

$\beta_{=(\gamma)}\alpha$ -Dioxynaphtalin:



Bei den ersten Versuchen zur Darstellung des Dioxynaphtalins wurde fast reines β -naphtol- $\gamma\alpha$ -monosulfonsaures Natrium in einem grossen eisernen Löffel in gleichen Theilen Wasser gelöst und im Oelbade mit der vierfachen Menge Natronhydrat anfangs auf 200° C. und, da noch keine Zersetzung bei dieser Temperatur stattgefunden, schliesslich bis auf 300° C. erhitzt.

Bei dieser Temperatur fand allerdings eine Zersetzung statt und es konnte mit Diazonaphtionsäure durch die dadurch eingetretene violette Färbung ganz deutlich Dioxynaphtalin nachgewiesen werden.

Die noch heisse flüssige Schmelze wurde in Wasser gegossen und mit Salzsäure stark angesäuert, wobei sich schon Harz ausschied. Die ätherische Lösung, mit Chlorcalcium vom Wasser grösstentheils befreit, hinterliess selbst im Exsiccator beim Verdunsten nur Harz, in welchem wohl Dioxynaphtalin mit Diazonaphtionsäure und durch den dem Dioxynaphtalin eigenthümlichen Geruch nachgewiesen, krystallinisch aber nicht erhalten werden konnte.

Bei den weiteren Versuchen wurde zur Lösung des Aetznatrons nur soviel Wasser genommen, als bei der

Temperatur von 280°C . gerade erforderlich ist, und die halb erkaltete Schmelze nach dem Lösen in Wasser und starkem Ansäuern mit Salzsäure, so lange noch warm, mit Chloroform ausgeschüttelt. Es ging hierbei das Harz zusammen und die gelbbraun gefärbte Chloroformlösung wurde mit dem Scheidetrichter von der wässerigen Lösung getrennt; die Lösung des Dioxynaphtalins in Chloroform wurde durch Schütteln mit Chlorcalcium vom Wasser möglichst befreit, abfiltrirt und das Chloroform fast ganz abdestillirt. Aus der heissen concentrirten Lösung schieden sich beim Erkalten gelbliche Krystalle aus, welche aus heissem Benzol umkrystallisirt rein weiss wurden und den constanten Schmelzpunkt $134\text{—}135^{\circ}\text{C}$. (uncorr.) zeigten.

Zur Bereitung einer grösseren Menge von Dioxy-naphtalin wurde das aus ca. 6 kgr. β -naphtylaminsulfonsaurem Natrium erhaltene β -naphtol- γ -monosulfonsaure Baryum zur Schmelze benutzt.

Mag nun dieses letztere, weil in grösserer Menge diazotirt wurde, nicht ganz so rein wie das erste gewesen sein oder die Temperatur durch die Benutzung eines neuen grösseren Oelbades nicht dieselbe gewesen sein, es konnte trotz genauen Befolgens der oben angegebenen Methode aus Chloroform kein reines Dioxy-naphtalin gewonnen werden.

Nach vielen vergeblichen Versuchen erkannte ich schliesslich folgende Darstellungsweise des Dioxynaphtalins als die zweckmässigste, welche auf alle Fälle, selbst unter ungünstigen Verhältnissen, immerhin zu einer, wenn auch geringen, Ausbeute führt.

In einem eisernen Löffel werden 120 gr. Aetznatron, welches, weil weniger oxydirend wirkend als Aetzkali, letzterem vorzuziehen ist, mit nur soviel Wasser, als bei einer Temperatur von 260°C . zur Lösung gerade nöthig, im Oelbade gelöst.

Sobald das Oelbad eine Temperatur von $260\text{—}270^{\circ}\text{C}$. angenommen hat, werden 30 gr. trockenes, fein gepulver-

tes β -naphtol- γ -monosulfonsaures Natrium oder Baryum eingetragen und rasch bis auf 300° C. erhitzt.

Man thut gut, die Schmelze, wenn auch kurze Zeit, bis auf 300° C. zu erhitzen, um sicher zu sein, dass alles β -naphtol- γ -monosulfonsaure Baryum in Dioxynaphtalin umgewandelt ist, trotzdem die Zersetzung bei einer Temperatur von 260° C. vorzugehen scheint, da mit Diazonaphtionsäure Dioxynaphtalin nachgewiesen werden kann. Alsdann wird die Schmelze, solange noch heiss, in möglichst wenig Wasser gelöst, und die Lösung rasch mit Salzsäure stark angesäuert und dann vollständig mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether, welcher das Dioxynaphtalin nebst etwas Harz mit gelbbrauner Farbe gelöst, wird mit dem Scheidetrichter von der wässerigen Lösung getrennt und durch Schütteln mit Chlorcalcium vom Wasser möglichst befreit. Alsdann wurde der Aether vollständig abdestillirt und hinterblieb ein weiches schwarzes Harz, ganz gleich demjenigen, welches ich bei den ersten Versuchen erhielt und als werthlos nicht weiter reinigte.

Dieses Harz wurde nun mit ca. 400 gr. Wasser ausgekocht, noch heiss abfiltrirt und nach dem Erkalten die wässerige Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt; die Chloroform-Lösung wurde durch Schütteln mit Chlorcalcium vom Wasser möglichst befreit und auf dem Wasserbad das Chloroform soweit abdestillirt, bis sich Dioxynaphtalin auszuscheiden begann.

Die noch warme concentrirte Lösung hinterliess nach dem vollständigen Verdunsten des Chloroforms im Exsiccator eine graue, deutlich krystallinische Masse.

Auf diese Weise erhielt ich günstigen Falls 8 gr. Dioxynaphtalin, entsprechend 40 % der theoretischen Ausbeute.

Durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol werden schöne, weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 134 bis 135° C. (uncorr.) erhalten.

Das auf diese Weise erhaltene Dioxynaphtalin zeigt folgende Eigenschaften:

Unter dem Mikroskope gesehen, bilden die einzelnen Krystalle äusserst feine an beiden Enden zugespitzte Nadeln, welche bei gekreuzten Nicols lebhafte Interferenzerscheinungen zeigen.

Die Auslöschungsrichtung ist durchgehend zur Längsrichtung geneigt. Einzelne Krystalle sind jedoch verhältnissmässig selten, sie bilden meist strahlige, concentrisch oder auch büschel- und ährenförmige Aggregate.

An der Luft wird das Dioxynaphtalin selbst in ganz reinem Zustande schon nach kurzer Zeit gelb, später grau und schwarz.

Es ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich und verflüchtigt sich nur spurenweise mit Wasserdämpfen.

Es löst sich leicht in Aether, Alcohol, schwerer in kaltem Benzol und Chloroform, in beiden letzten Lösungsmitteln in der Wärme leichter.

Es verharzt in ätherischer Lösung leicht, eine Eigenschaft, die es mit anderen Dioxynaphtalinen ¹ theilt.

Die ammoniakalische Lösung des Dioxynaphtalins zeigt frisch bereitet eine prachtvolle, reinblaue Fluorescenz.

Alkalische Lösungen bräunen sich rasch an der Luft.

Auf Zusatz von Silbernitratlösung zur wässerigen Lösung tritt Trübung ein; mit ammoniakalischer Silberlösung findet selbst in der Kälte starke Ausscheidung von metallischem Silber statt.

Diazonaphtionsäure gibt in alkalischer Lösung zur Bildung einer intensiv violetten Färbung Veranlassung. Auf Zusatz von Natronlauge färbt sich das Dioxynaphtalin grün.

Eisenchlorid erzeugt in verdünnter Lösung eine intensiv blaue Färbung, die jedoch sofort wieder verschwindet und dem Auftreten eines farblosen Niederschlages weicht; dieser wird auf Zusatz von mehr Eisenchlorid

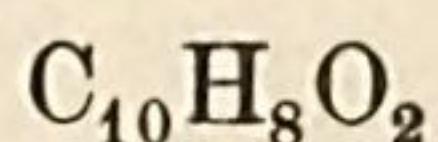
¹ S. Emmert, Annalen 241, 368.

kupferroth und ballt sich beim Erhitzen zu einem Harz zusammen.

Verdünnte Chromsäurelösung veranlasst in der Kälte keine Reaction.

Beim Erhitzen wird die Flüssigkeit dunkel gefärbt und nach einiger Zeit entsteht ein schwarzer Niederschlag.

Eine aus frisch dargestelltem Dioxynaphtalin ausgeführte Verbrennung gab für die Formel:



stimmende Resultate.

Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei ausgeführt und ergab folgende Zahlen:

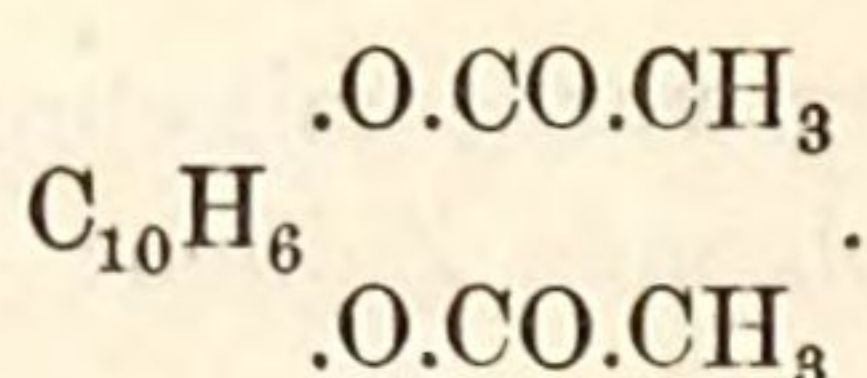
0,2350 gr. angewandte Substanz ergab:
0,6488 gr. CO_2 , entsprechend
0,17694 gr. C =
75,29 % C

und

0,1105 gr. H_2O , entsprechend
0,0123 gr. H =
5,23 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,00 %	75,29 %
H = 5,00 %	5,23 %

Diacetylesther des Dioxynaphtalins:



10 gr. Dioxynaphtalin wurden mit 50 gr. Essigsäureanhydrid 5 Stunden am Rückflusskühler im Kochen erhalten.

Bei den ersten Versuchen zur Darstellung des Diacetyldioxynaphtalins wurde nach dem Erkalten das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Kochen mit Alcohol entfernt oder die stark essigsäure Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich Oeltropfen ausschieden. Die Flüssigkeit wurde mit Aether zweimal ausgeschüttelt, die beiden Schichten mittelst Scheidetrichter getrennt und von der ätherischen Lösung des Diacetyldioxynaphtalins der Aether abdestillirt.

Zu der nun restirenden concentrirten essigsäuren Lösung wurde soviel Wasser zugesetzt, bis alles Diacetyldioxynaphtalin ausgeschieden war, zum Theil fest, zum Theil als Oel.

Nach ungefähr zwei Stunden war auch das Oel erstarrt und nun erhielt ich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol schöne farblose Prismen vom Schmelzpunkt 73—74° C. (uncorr.).

Bei der weiteren Darstellung des Diacetyldioxynaphtalins kam ich in ungleich kürzerer Zeit zu eben-

solchen prachtvollen Krystallen, wenn ich nach folgender Methode verfuhr:

Zu der durch Kochen von Dioxynaphtalin und Essigsäureanhydrid erhaltenen Lösung des Diacetyldioxy-
naphtalins setzte ich nur soviel Wasser hinzu, bis sich
eben ein Niederschlag bemerkbar machte, liess dann
ruhig stehen und erhielt dadurch, dass die essigsäure
Lösung allmählich Wasser anzog, prachtvolle, grosse, mess-
bare Krystalle.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2423 gr. Substanz ergaben:
0,6135 gr. CO_2 , entsprechend
0,167 gr. C =
68,92 % C

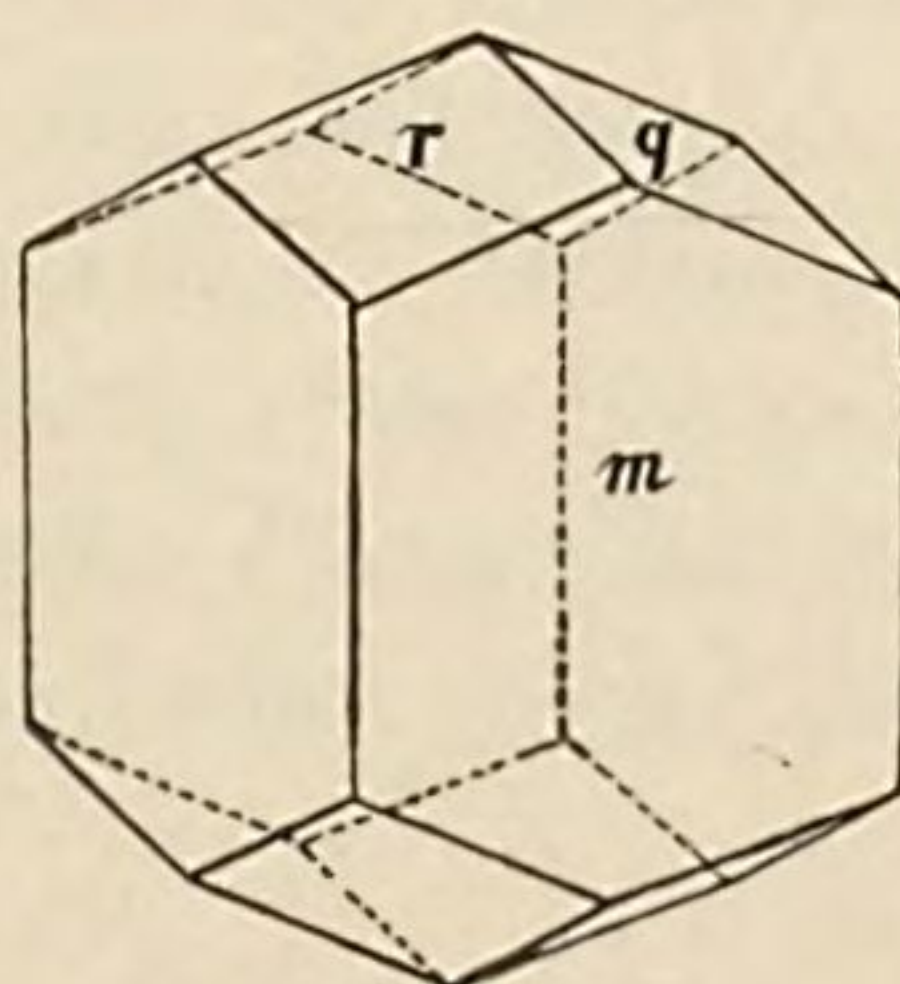
und

0,1085 gr. H_2O , entsprechend
0,0120 gr. H =
4,95 % H.

Berechnet für	Gefunden:
$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$:	
C = 69,01 %	68,92 %
H = 4,93 %	4,95 %.

Herr Privatdocent Dr. Beckenkamp hatte die
Freundlichkeit, die Krystalle des Diacetylesters des Di-
oxynaphtalins zu messen, wofür ich ihm an dieser Stelle
meinen verbindlichsten Dank auspreche.

Diacetylester des Dioxynaphtalins.



Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,7574 : 1 : 0,4781.$$

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} m &= \left\{ 110 \right\} = \infty P_1 \\ q &= \left\{ 011 \right\} = \infty R, \\ r &= \left\{ 111 \right\} = P \infty. \end{aligned}$$

Farblose, 2—3 mm grosse Krystalle; q ist häufig etwas grösser ausgebildet als r.

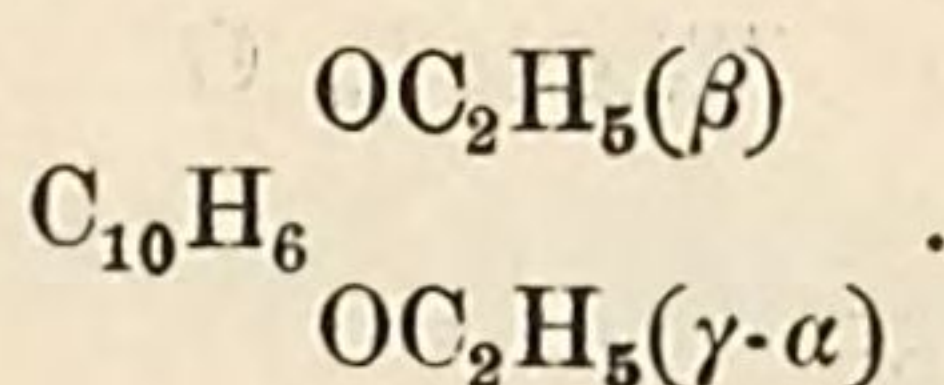
Die Flächen sind theils durch vicinale Flächen gerundet, theils durch Aetzung ausgehöhlt, so dass die gegenüberliegenden Flächen zum Theil beträchtlich von der parallelen Lage abweichen.

Die rhombische Auslöschung auf m und q ist sehr deutlich zu erkennen.

Beobachtet: Berechnet:

q : q	= (011) : (0 $\bar{1}$ 1)	= *51°6'	—
r : q	= (101) : (011)	= *40°16'	—
m : m	= (110) : (1 $\bar{1}$ 0)	= 75°0'	74°16'
r : r	= (101) : (1 $\bar{0}$ 1)	= 64°40'	64°30'
m : r	= (110) : (101)	= 63°46'	64°49'
m : q	= (110) : (011)	= 75°58'	74°55'.

Diaethylaether des Dioxynaphtalins:

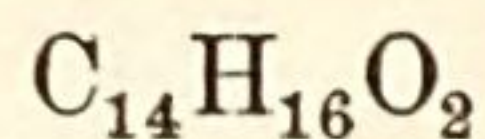


3 gr. frisch dargestelltes Dioxynaphtalin wurden mit 2,1 gr. Aetzkali und einem Ueberschuss an Jodaethyl in alcoholischer Lösung im zugeschmolzenen Rohr im Schiessoofen ca. 6 Stunden auf 120° C. erhitzt.

Um eine vorherige Zersetzung des Dioxynaphtalins durch das Aetzkali zu verhüten, wurde das Aetzkali in einem kleinen offenen Gläschen zuletzt kurz vor dem Zuschmelzen der Röhre so eingeführt, dass dasselbe auf der Flüssigkeit zu schwimmen kam und auf diese Weise die Zersetzung des Jodaethyls durch Aetzkali erst in der Wärme vor sich ging. Nach dem Erkalten hatte sich, je nach der angewandten Menge Alcohol, entweder nur Jodkalium in Krystallen ausgeschieden, oder auch schon der Diaethylaether in schönen, langen farblosen Nadeln.

Nach dem Verdunsten des überschüssigen Jodaethyls und Ausfällen des Diaethyläthers mit Wasser wird durch Aether dem Rückstande der Diaethyläther entzogen: Derselbe stellt aus heissem Alcohol umkrystallisirt, feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 88—89° C. (uncorr.) dar, welche in Wasser fast unlöslich, in Aether, Alcohol, Benzol und Toluol leicht löslich sind.

Eine von der frisch bereiteten Substanz ausgeführte Elementaranalyse ergab folgende für die Formel:



stimmende Zahlen:

Verbrennung:

0,1460 gr. Substanz ergaben:

0,4160 gr. CO_2 , entsprechend

0,1135 gr. C =

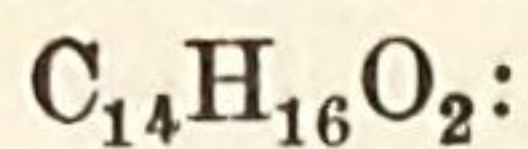
77,44 % C

und 0,1010 gr. H_2O =

0,0112 gr. H =

7,66 % H.

Berechnet für



C = 77,77 %

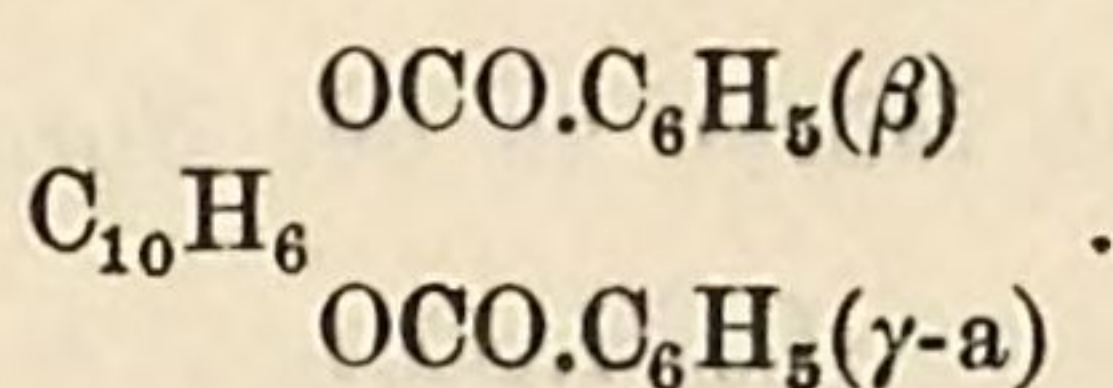
H = 7,4 %

Gefunden:

77,44 %

7,66 %.

Dibenzoyldioxynaphtalin:



Erwärmt man Dioxynaphtalin mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade, so tritt plötzlich eine sehr lebhaft Reaction ein, es entweicht Salzsäure und die Reaktionsmasse verflüssigt sich.

Man schüttelt alsdann die Masse so lange mit verdünnter Natriumcarbonatlösung, als die Flüssigkeit noch nach Benzoylchlorid riecht.

Hierauf lässt man absetzen und trennt den Niederschlag von der darüber stehenden Lösung.

Der auf diese Weise erhaltene weisse Körper wird mit Wasser ausgewaschen und dann zuerst aus Ligroïn, nachher aus Aether und Alcohol umkrystallisirt.

Die Krystalle bilden schief auslöschende Nadeln, die aber in der Regel zu büscheligen oder concentrisch-strahligen Aggregaten sich vereinigen.

Der Schmelzpunct des Dibenzoyldioxynaphtalins liegt bei 95—96° C. (uncorr.).

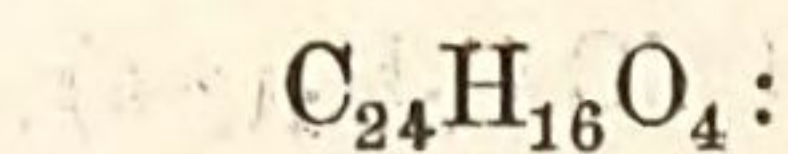
Verbrennung:

Die Verbrennung mit Bleichromat lieferte folgende Resultate:

0,3842 gr. Substanz ergaben:
1,1025 gr. CO_2 , entsprechend
0,3007 gr. C =
78,266 % C.

0,1532 gr. H_2O =
0,0170 gr. H =
4,42 % H.

Diese Zahlen führen zu der Formel:



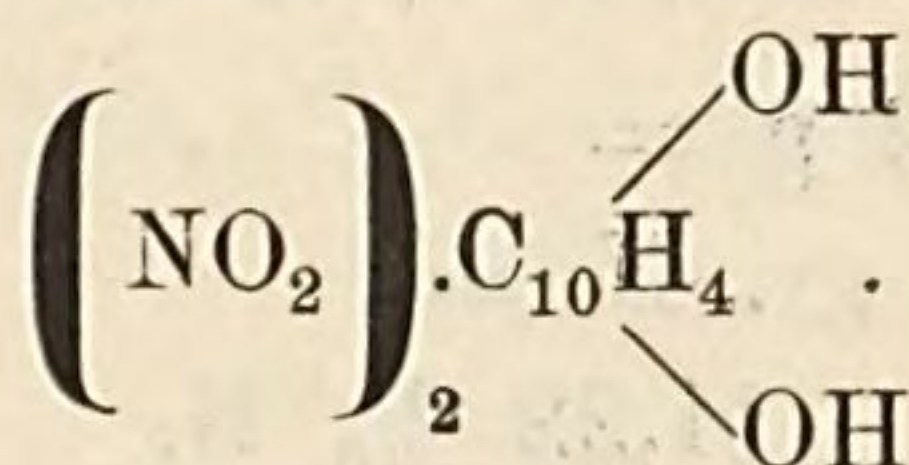
Berechnet:

C = 78,26 %
H = 4,34 %

Gefunden:

78,26 %
4,42 %

Dinitrodioxynaphtalin :



Bei einigen Versuchen wurde frisch bereitetes Dioxynaphtalin, in Eisessig gelöst, mit rauchender Salpetersäure zu nitriren versucht.

Es konnte jedoch auf diese Weise keine Dinitroverbindung erhalten werden, da das Dioxynaphtalin dabei oxydiert wurde, und führte erst folgende Methode zur Darstellung des Dinitrodioxynaphtalins.

5 gr. Diacetyldioxynaphtalin wurden unter beständigem Abkühlen in Eis allmählich in 30 gr. rauchende Salpetersäure eingetragen.

Das Diacetyldioxynaphtalin ging hierbei vollständig in Lösung; hierauf wurde die Flüssigkeit sogleich in Wasser gegossen, worauf sich die Dinitroverbindung als schön gelbe Masse ausschied. Dieselbe wurde mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und aus heissem Alcohol umkrystallisirt. Dadurch erhielt ich das Dinitrodioxynaphtalin in prachtvollen, langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunct 158° C. (uncorr.).

Eine Stickstoffbestimmung des Dinitrodioxynaphtalins ergab folgende Zahlen:

0,1670 gr. Substanz ergaben:

v = Volumen N = 15,5 CC

b = Barometerstand = 750

t = Temperatur 3° C.

w = Tension des Wasserdampfes bei + 3° C. 5,7

nach der Gleichung:

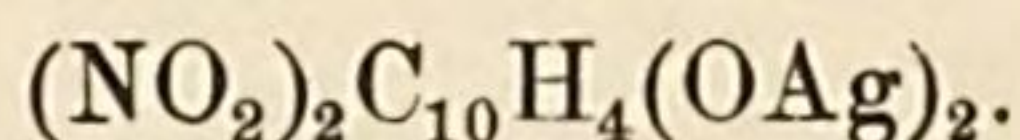
$$g = \frac{v(h-w)}{760(1+0,00367t)}$$

ist 0,012562 g =
0,01885 gr. N =
11,22 % N.

Berechnet:
N = 11,20 %

Gefunden:
11,22 %

Silbersalz des Dinitrodioxynaphtalins:

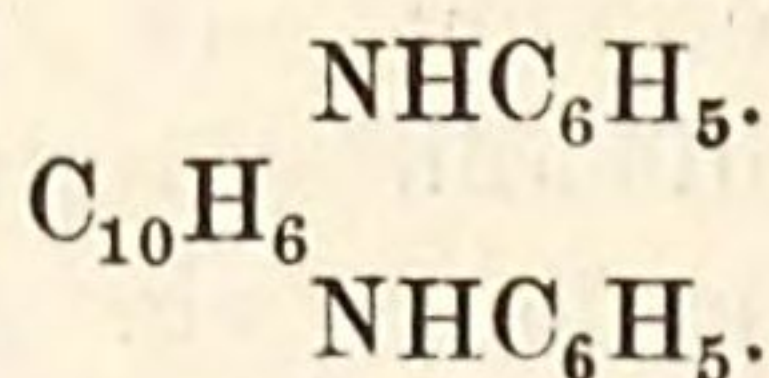


Reines, aus Alcohol umkrystallisirtes Dinitrodioxynaphtalin wurde in der Wärme in so viel Ammoniak gelöst, als zur Lösung eben gerade nothwendig ist, mit Wasser etwas verdünnt und zur noch heissen Lösung überschüssige Silbernitratlösung gesetzt.

Es entstand hierdurch ein gelbbrauner Niederschlag, welcher nach dem Erkalten von der darüberstehenden Flüssigkeit abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Alcohol erhält man das Silbersalz des Dinitrodioxynaphtalins in sehr schönen gelbbraunen Nadeln.

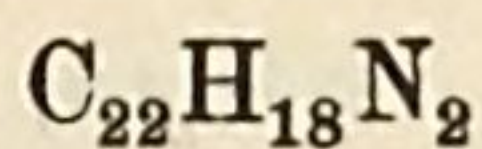
Diphenylnaphtylendiamin:



Nach einer sehr schönen einfachen Methode erhält man das Diphenylnaphtylendiamin, wenn man in einem Kolben 20 gr. Dioxynaphtalin mit 50 gr. Anilin und 20 gr. salzsaurem Anilin auf dem Oelbade anfangs auf einer Temperatur von 150° C. so lange erhält, als noch Wasser austritt.

Alsdann erhitzt man einmal rasch bis auf 200° C. setzt zur Entfernung des überschüssigen Anilins Salzsäure hinzu und wäscht das entstandene braune Harz so lange durch Kneten in Wasser aus, als es noch sauer reagirt. Alsdann lässt man es im Exsiccator trocken werden: Durch Umkrystallisiren aus Benzol, nachher aus Toluol erhält man die Verbindung in sehr schönen, weissen Blättchen vom Schmelzpunct 162° C. (uncorr.).

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende
auf die Formel:



stimmende Zahlen:

0,1251 gr. angewandte Substanz ergaben:

0,3915 gr. CO_2 , entsprechend

0,1067 gr. C =

85,28 % C

und 0,0685 gr. H_2O =

0,0076 gr. H =

6,07 % H.

Berechnet:

C = 85,16 %

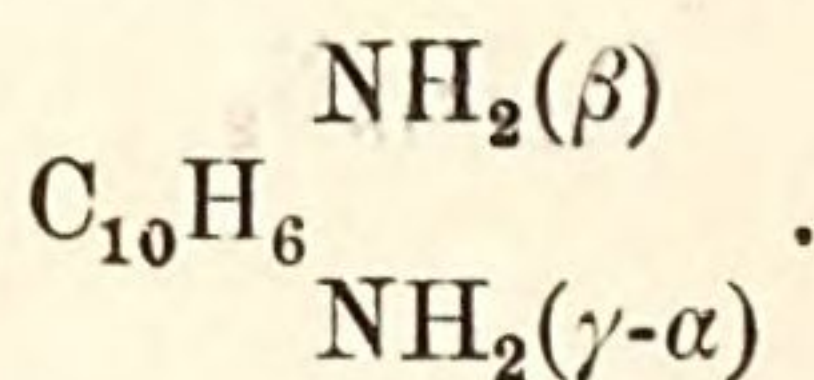
H = 5,8 %

Gefunden:

85,28 %

6,07 %.

Versuche zur Darstellung des Naphtylendiamins:



Frisch bereitetes Dioxynaphtalin wurde in Schiessröhren zu wiederholten Malen mit concentrirtem Ammoniak auf verschieden hohe Temperaturen bis auf 300° C. und darüber erhitzt. Nach 3—4 Stunden, ja sogar nach 8 Stunden, konnte nach dem Erkalten kein Naphtylendiamin nachgewiesen werden, wohl aber unverändertes Dioxynaphtalin, welches zum Theil verharzt war.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Claus stellte ich sowohl über die Einwirkung von Ammoniak auf Dioxynaphtalin als auch nach der von Merz angegebenen Methode mittelst Chlorzinkammoniak Versuche an.

Frisch dargestelltes Dioxynaphtalin wurde mit der doppelten Menge frisch bereitetem, trockenem Chlorzinkammoniak im Schiessrohr innig gemengt, bei mehreren Versuchen auf verschieden hohe Temperaturen, schliesslich bis auf 360° C. bis zu 9 Stunden erhitzt.!

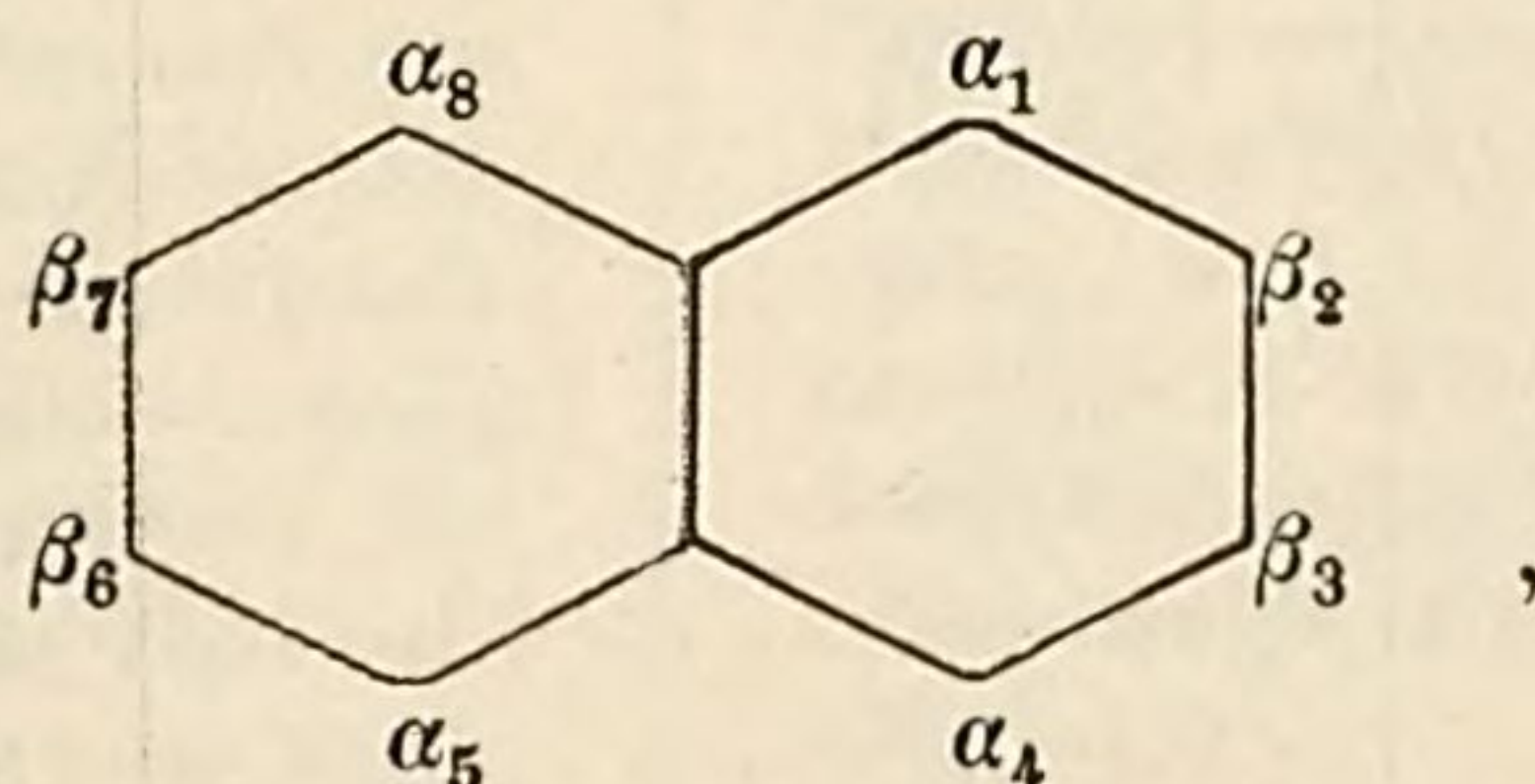
Nach dem Erkalten zeigte sich im Rohr ein schwarzer Rückstand, aus welchem durch wiederholtes Extrahiren mit Wasser und Aether durch Zusatz von Salzsäure bei keinem Versuche Naphtylendiamin, wohl aber mit Diazonaphtionsäure durch die dadurch eingetretene violette Färbung unverändertes Dioxynaphtalin in geringer Menge noch nachgewiesen werden konnte.

Tabellarische Uebersicht

der bis jetzt bekannten

DIOXYNAPHTALINE

nach der Stellenbezeichnung:



wobei ein Bindestrich beide OH-Gruppen als in demselben Kerne,
zwei Bindestriche als in zwei verschiedenen Kernen
befindlich bezeichnet.

α_1 — β_2

Smp. bei 60° C.

Diacetylverbindung Smp. bei 104—106° C.

Erhalten als Blättchen aus β - $C_{10}H_6O_2$ durch Reduction.

In Wasser unlöslich, in Alcohol schwierig löslich, aus Eisessig lässt es sich umkrystallisiren.

(Liebermann: Berl. Ber. 14, 1310, 1881.)

α_1 — β_3

α_1 — α_4

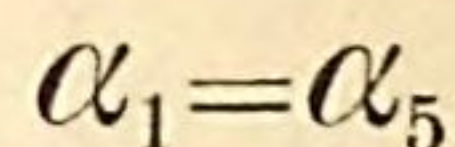
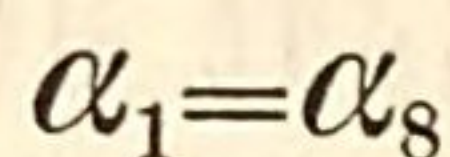
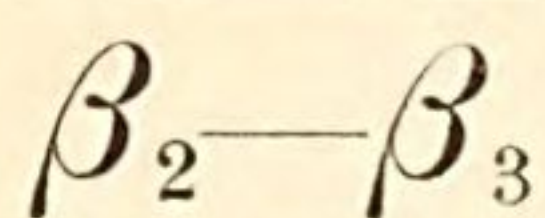
Smp. 176° C.

Diacetylverbindung 128—130° C.

Erhalten aus α -Naphtochinon durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor; aus der farblosen Lösung scheiden sich beim Erkalten lange farblose Nadeln von Dioxy-naphtalin (Hydronaphtochinon) aus. In kochendem Wasser löst es sich verhältnissmässig leicht und krystallisirt beim Erkalten grossentheils wieder aus. In Alcohol und Aether ist es, selbst in der Kälte, leicht löslich, ebenso in Eisessig, wenig in heissem Benzol, aus dem es beim Erkalten in Büscheln farbloser Nadeln krystallisirt.

In Schwefelkohlenstoff und leichtem Petroleumöl ist es fast unlöslich. Durch Oxydationsmittel wie Chromsäure u. s. w. wird es in das Chinon zurückverwandelt.

(Croves: Ann. Chem. Pharm. 167, 357, 1873.)



Smp. unter 220° C.

Diacetylverbindung 159-160° C.

1) Aus $C_{10}H_6(OH)SO_3H$ durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd.

(Clève: Bull. Soc. chim. Paris, 24, 513 (1875).)

2) Durch Schmelzen von naphthalindisulfonsaurem Natron, welches aus Naphthalin und Sulfurylchlorid $[SO_2(OH)Cl]$ in Schwefelkohlenstofflösung erhalten wurde, mit Aetzkali unter Zusatz von Wasser, erst mässig, später bis auf 300° C.

Eintragen der Schmelze in Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alcohol und Eisessig.

In Aether und Aceton leicht löslich, die Lösung bräunt sich aber sofort und scheidet eine unerquickliche Masse ab.

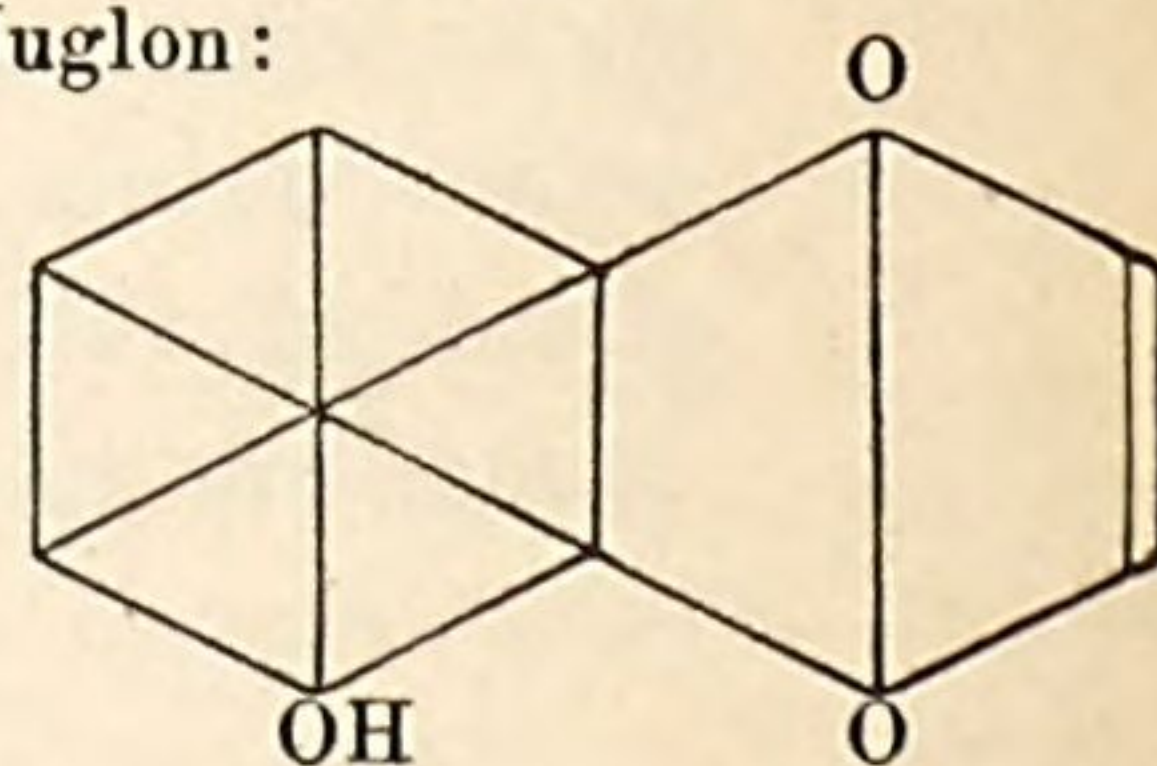
Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, Chloroform, Petroläther.

Smp. nach Bernthsen und Semper höher als 220° C.

Silbernitrat wird schon in der Kälte reducirt.

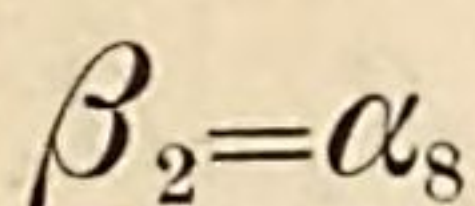
Armstrong erhielt ein aus Benzol schön krystallisirendes Diacetylderivat vom Smp. 159 bis 160° C.

Durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhält man das Juglon:



Nach Armstrong sind beide Dioxynaphthaline identisch.

(Armstrong, Bernthsen und Semper: Berl. Ber. 20, 938, 1887.)



Smp. 178° C.

Diacetyläther Smp. 67° C.

Diacetat: Smp. 108° C.

Erhalten als weisse Nadelchen aus dem Dinatriumsalz der Bayer'schen β -Naphthol- α -sulfonsäure durch Schmelzen mit Aetzkali.

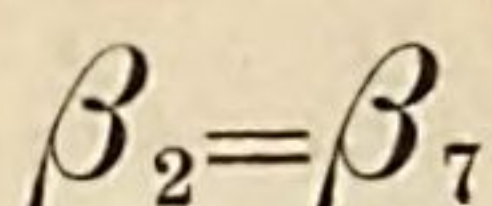
Lösen der Schmelze in möglichst wenig Wasser und Versetzen mit Salzsäure. Die dunkelbraune Masse wird abgepresst und mit siedendem Benzol mehrmals ausgezogen und auch aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Das β - α -Dioxynaphtalin wird von Alcohol und Aether sehr leicht, reichlich von Benzol und ziemlich leicht auch von Wasser aufgenommen.

Alle Lösungen färben sich an der Luft schnell braun und geben mit Eisenchlorid einen tiefdunkelblauen Niederschlag. Ausserordentlich schnell werden die Lösungen in Alkali an der Luft geschwärzt, so dass nach kurzer Zeit die Verbindung nicht mehr aus ihnen abgeschieden werden kann.

Bei $\frac{1}{4}$ - bis $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen mit zwei Moleculen Kaliumhydrat und einem Ueberschusse von Jodaethyl in alcoholischer Lösung am Rückflusskühler wird die Flüssigkeit neutral.

Nach dem Eindampfen entzieht Aether dem Rückstande den Diaethyläther, welcher in bei 67° C. schmelzenden Nadeln und Prismen krystallisirt. Er ist fast unlöslich in Wasser und Eisessig, leicht löslich in Alcohol, Aether, Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Durch 4- bis 5stündiges Kochen mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid, Zersetzung des Ueberschusses des letzteren mit Alcohol und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Benzol erhält man das Diacetat in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunct 108° C.



Smp. 186°, 184°—185° C.

Diacetylverbindung 129° C.

1) Erhalten durch Schmelzen des α -Dikaliumdisulfonnaphtalats mit der doppelten Menge Kaliumhydroxyd und Wasser so viel nöthig, dass ein dicker Brei entsteht, bis auf 250° C. Schöne, lange farblose Nadeln durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol.

Constanter Smp. 186° C., sublimirt bei 160°—170° C.

Leicht löslich in siedendem Wasser, noch leichter in Aether und Weingeist, nur mässig in Benzol, Toluol, Chloroform, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Die alkalische Lösung dunkelt sofort an der Luft, aus aetherischer Lösung ist es nicht krystallinisch zu erhalten.

Sublimirbar unter theilweiser Verkohlung in sehr schönen, breiten, gezahnten und das Licht stark brechenden Blättern (Smp. 186° C.).

Mit Wasserdämpfen ist es nur spurenweise flüchtig, selbst nicht mit auf 150°—160° C. erhitzten Wasserdämpfen. Die wässerige Lösung wird durch Chlorkalk vorübergehend, mit Salpetersäure aber ziemlich anhaltend dunkelroth gefärbt. Eisenchlorid bringt keine besondere Farbenerscheinung hervor.

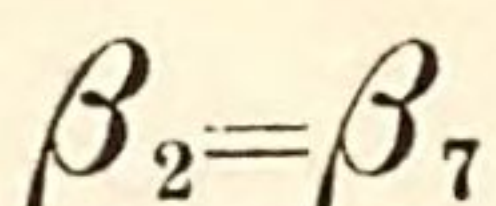
(Ebert und Merz: Berl. Ber. 9, 592, 1876.

2) Aus dem Natrium- oder Calciumsalz der α -Naphthalindisulfonsäure mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Aetznatron bei 290—300° C.

Der mit Salzsäure stark angesäuerten Schmelze wird mit Aether das Dioxynaphtalin entzogen, der Aether gleich abdestillirt und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt.

In heissem Wasser ist es leicht löslich, sehr leicht in Aether und Alcohol, während Ligroin und Benzol verhältnissmässig

(Fortsetzung folgende Seite!)



nur wenig davon aufnehmen. Wird Dioxy-naphtalin mit concentrirter Schwefelsäure bis auf 120° C. erhitzt, so entsteht eine Sulfonsäure, deren Calciumsalz in Wasser sehr leicht löslich ist, aber aus einer concentrirten Lösung nach längerem Stehen in feinen Nadelchen krystallisirt.

Durch Erhitzen der theoretisch verlangten Mengen von Dioxynaphtalin, Jodmethyl und Kalihydrat mit Methylalcohol in zugeschmolzenen Röhren bis über 100° C. erhält man den

Dimethylaether

in weissen Blättchen vom Smp. 134° C.

In Alcohol sowie in Eisessig leicht löslich und sublimirbar.

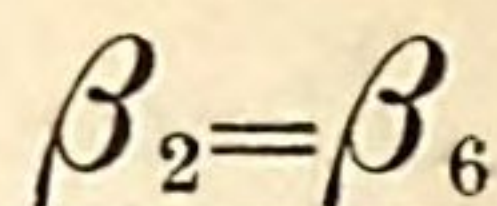
Durch Erwärmen v. D. mit Chloräthyl und Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Alcohol erhält man das

Diacetyldioxynaphtalin

in weissen, glänzenden Blättchen, welche bei 129° C. schmelzen.

Dibenzoyldioxynaphtalin.

Durch Erwärmen des Dioxynaphtalins mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade und Entfernen des überschüssigen Benzoylchlorids durch verdünnte Sodalösung erhält man einen weissen Körper, der sich leicht aus Alcohol in Blättchen umkrystallisiren lässt. Schmelzpunct 138—139° C.



Smp. 215—266° C.

Diacetylverbindung 175° C.

Diaethylverbindung 120° C.

1) Durch Schmelzen des Natriumsalzes der Schaffer'schen β -Naphtolsulfonsäure mit Aetzkali.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle als wenig röthlich gefärbte Blättchen vom Smp. 215 und 216° C. zu erhalten.

In Alcohol und Aether ist dieses Dioxy-naphtalin leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Mit Eisenchlorid gibt es einen gelblich weissen Niederschlag.

Alkalische Lösungen bräunen sich unter Sauerstoffaufnahme. Wird dieses Dioxy-naphtalin mit alcoholischer Kalilauge und Jodäthyl auf 120° C. erhitzt, so geht es in kurzer Zeit in den Diaethyläther über, welcher zunächst durch Wasser abgeschieden und aus heissem Alcohol umkrystallisirt wird. Er bildet so seidenglänzende Blättchen vom Smp. 162° C.

Durch 4—5stündiges Kochen des Dioxy-naphtalins mit einem Ueberschusse von Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhält man das Diacetyldioxynaphtalin, welches durch Kochen mit Alcohol von etwas anhängendem Essigsäureanhydrid befreit, ohne weitere Reinigung den constant bleibenden Schmelzpunct 175° C. besitzt.

(Emmert: Ann. Chem. Pharm. 241, 369, 1887.)

2) Aus β -Naphtalindisulfonsäure durch Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd. Smp. bei 200° C.

Kleine rhomboëdrische Krystalle, in Wasser leichter löslich als Naphtol.

Alkalische Lösungen färben sich an der Luft rasch schwarz und ist nach einiger Zeit Dioxynaphtalin nicht mehr rein ausscheidbar.

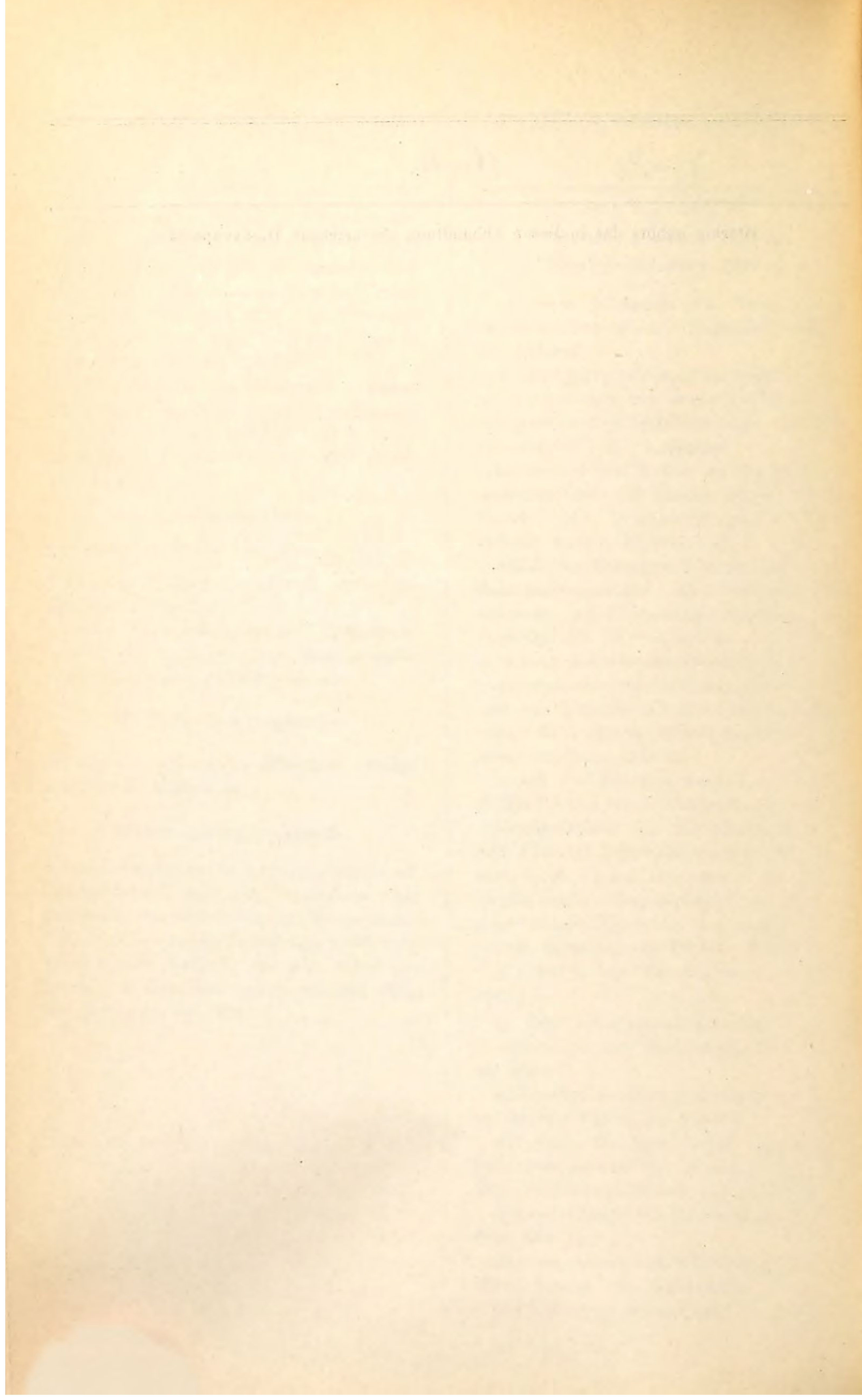
(Dusart: Zeitschrift für Chemie, N. F. III, Seite 301, 1887.)

(Darmstädter und Wichelhaus; Ann. Chem. Pharm. 152, 306 [1869]).

(Armstrong: Journ. Chem. Soc. 39, 140.)

$$\beta_2 = \alpha_5$$

Hierhin gehört das in dieser Abhandlung beschriebene Dioxynaphtalin.



Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg unter Leitung des Herrn Professor Dr. AD. CLAUS ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. AD. CLAUS an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die mir jeder Zeit in lebenswürdigster und liberalster Weise erteilte Belehrung und Unterstützung auszusprechen.

Herrn Dr. F. GAESS, auf dessen Anregung vorliegende Arbeit unternommen wurde, spreche ich für seinen mir stets bereitwilligst ertheilten Rath meinen herzlichsten Dank aus.

Freiburg im Dezember 1889.

FRIEDRICH SCHAEFFER.

Schaefer, Friedrich

Ueber beta = (gamma)alpha-Dioxynaphtalin und seine Beziehungen zur beta-Naphtylamin-(gamma)alpha-Monosulfonsäure und beta-Naphtol-(gamma)alpha-Monosulfonsäure

Freiburg i. B. 1890

Diss.chem. 11-97/106

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11586201-3